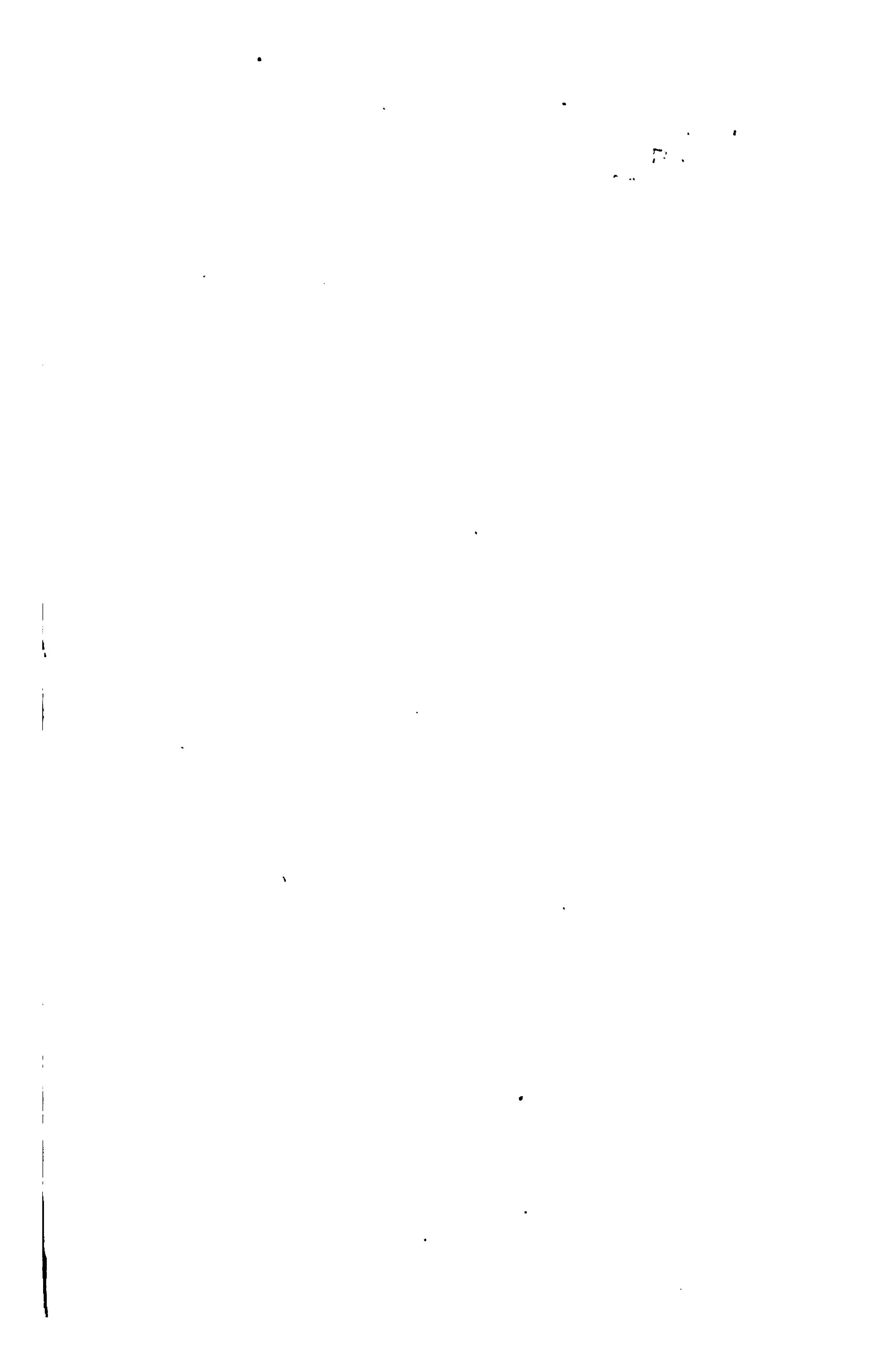
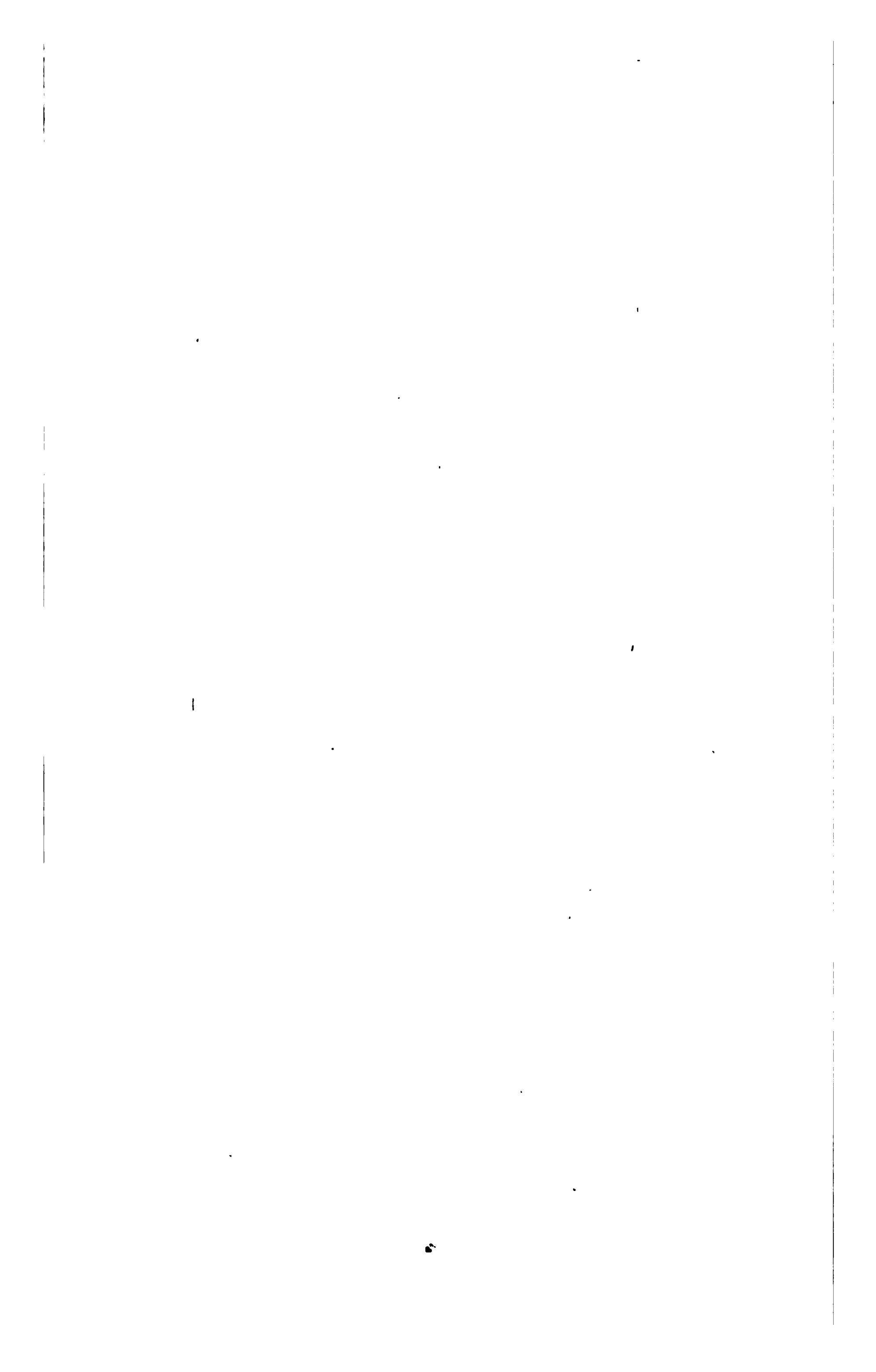

SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868





ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band V.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band LXXXI.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

Inhaltsanzeige des LXXXI. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXI. Bandes erstes Heft.

Ueber die Ausdehnung einiger fester Körper durch die Wärme;

von *Hermann Kopp.*

Die Ausdehnung der festen Körper durch die Wärme gehört zu denjenigen physikalischen Eigenschaften, hinsichtlich welcher unsere Kenntnisse noch sehr beschränkt und unsicher sind. Die Gröfsen, um deren Bestimmung es sich hier handelt, sind so klein und ihre Ermittlung ist mit so viel Schwierigkeiten verbunden, dafs nur für verhältnifsmäfsig wenige feste Körper sichere Resultate erhalten worden sind.

Vorzugsweise die Metalle wurden auf ihre lineare Ausdehnung untersucht, und für mehrere unter diesen sind von verschiedenen Beobachtern wohl übereinstimmende Werthe erhalten worden. Aber selbst bei einem der am häufigsten und genausten untersuchten Metalle, dem Eisen, ist die Ausdehnung, welche dem reinen Eisen für eine Erwärmung von 0 auf 100° zukommt, nur auf etwa $\frac{1}{12}$ des ganzen Werthes mit Sicherheit bekannt; bei dem Gold steigt die Unsicherheit auf $\frac{1}{4}$, bei dem Zinn auf $\frac{1}{3}$, und zwar stellt sich diese Unsicherheit heraus,

wenn wir uns nur auf die Vergleichung der Resultate der zuverlässigsten unter den neueren Beobachtern beschränken.

Noch mehr Schwierigkeiten hat es im Allgemeinen, wenn nicht die Vergröſserung einer linearen Dimension, sondern die des Volums eines Körpers gemessen werden soll. Zur Messung von Volumsveränderungen ist kein Hülfsmittel vorhanden, welches so direct das Resultat ergäbe, wie es für die Veränderung einer linearen Dimension durch den Fühlhebel, die Mikrometerschraube oder das Mikroscop möglich ist. Bei der Bestimmung der Veränderung des Volums eines Körpers durch die Wärme ist man stets abhängig von der Kenntniſs der Ausdehnung einer Flüssigkeit, oft auch noch von der Kenntniſs der Ausdehnung des Gefäſses, in welchem man die Flüssigkeit und den zu untersuchenden Körper eingeschlossen hat.

Es ist vielfach versucht worden, die Ausdehnung fester Körper mittelst der als bekannt vorausgesetzten einer Flüssigkeit zu ermitteln. Am einfachsten ist der Versuch, die Ausdehnung des Glases aus der des Quecksilbers zu finden. Dem Glas kann man leicht eine Form geben, bei welcher sich die scheinbare Ausdehnung des in ihm enthaltenen Quecksilbers genau bestimmen läſst, und unter Voraussetzung, daſs die wahre Ausdehnung des Quecksilbers bekannt sey, läſst sich so für das Glas vorzugsweise leicht die cubische Ausdehnung ermitteln. Aber einer geringen Unsicherheit in der Kenntniſs der wahren Ausdehnung des Quecksilbers entspricht bei dieser Methode sogleich eine vielfach vergröſserte in der daraus abgeleiteten Ausdehnung des Glases. Die von Dulong und Petit (0,018018) und von Regnault (0,018153) gefundenen Gröſsen für die Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° weichen nur um $\frac{1}{133}$ von einander ab, aber je nachdem man aus der einen oder der andern dieser Bestimmungen auf die Ausdehnung eines Glases schlieſst, erhält man um $\frac{1}{16}$ bis $\frac{1}{20}$ (je nach der Ausdehnung des untersuchten Glases) differirende Resultate.

Bekannt sind die Versuche, welche Dulong und Petit *) über die Ausdehnung verschiedener Metalle anstellten, indem sie das Gewicht eines mit dem zu untersuchenden Metall und mit Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen gefüllten Glasgefäfses bestimmten, und aus der bekannten Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases auf die des Metalls schlossen. In derselben Weise bestimmten Dulong und Mitscherlich **) die Ausdehnung des Kalkspaths.

Oft ist die im Princip sehr einfache Methode versucht worden, das Verhältnifs der specifischen Gewichte eines festen Körpers und einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, aus der bekannten Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeit das specifische Gewicht des festen Körpers, bezogen auf das der Flüssigkeit von Einer bestimmten Temperatur, zu ermitteln, und daraus die Ausdehnung des festen Körpers abzuleiten. — Erman ***) suchte 1826 so die Ausdehnung des leichtflüssigen (Rose'schen) Metallgemisches und des Phosphors im festen Zustand und bei dem Uebergang in den flüssigen zu ermitteln, wobei er das erstere in Olivenöl, den letzteren in Wasser wog; seine Resultate (welche für das leichtflüssige Metallgemische im festen Zustand ein bei steigender Temperatur zuerst zunehmendes, dann abnehmendes, dann wieder zunehmendes Volum ergaben) sind noch nicht bestätigt. — Kupffer †) suchte 1829 die Ausdehnung mehrerer Amalgame bei der Bestimmung ihres specifischen Gewichtes festzustellen. — Ein älterer Versuch von mir ††), wobei Kalkspath in kaltem und in heifsem Wasser gewogen wurde, ergab Zahlen, aus welchen

*) Ann. chim. phys. [2] VII, 139.

**) Pogg. Ann. I, 127; X, 148.

***) Pogg. Ann. IX, 557.

†) Ann. chim. phys. [2] XL, 285.

††) Diese Annalen XXXVI, 17.

die Ausdehnung des Kalkspaths sich ganz unrichtig ableitet. — Petzholdt *) glaubte 1843 durch Wägungen von Eis in Aether zu dem Resultat gelangt zu seyn, das Eis dehne sich bei abnehmender Temperatur aus; er fand später selbst nach anderer Methode das Gegentheil **). Brunner ***) fand durch Wägung des Eises in Steinöl die cubische Ausdehnung des ersteren für 1° 0,000093 bis 0,000124; aus seinen Versuchen mit Terpenthinöl, welche er für weniger geeignet zur Ableitung der Ausdehnung des Eises betrachtete, ergiebt sich diese für 1° (aus seinen Versuchen Nr. 12 und 13 berechnet) zu 0,000310. R. F. Marchand †) fand durch Bestimmung des specifischen Gewichts des Eises mittelst Quecksilber die cubische Ausdehnung des ersteren für 1° = 0,000105; das Detail seiner Versuche ist nicht bekannt geworden. (Schumacher, Pohrt und Moritz fanden in drei von einander unabhängigen Versuchsreihen die lineare Ausdehnung des Eises für 1° sehr übereinstimmend = 0,000052, woraus sich, falls auch bei dem Eis das dreifache der linearen Ausdehnung für die cubische gesetzt werden kann, diese = 0,000156 sich ergäbe.) — Joule und Playfair ††) haben in der neuern Zeit die Ausdehnung vieler fester Körper, namentlich von Salzen, durch Bestimmung ihres specifischen Gewichts in Terpenthinöl bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln gesucht. Ihre Versuche betreffen unter Substanzen, deren Ausdehnung auf andere Art sicher festgestellt war, nur das Kupfer, und für dieses fanden sie die cubische Ausdehnung für 1° einmal 0,000052, ein andermal 0,000077 (die bisherigen Beobachtungen geben diese Gröfse

*) Beiträge zur Geognosie von Tyrol.
**) J. pr. Chem. XXXV, 509.
***) Pogg. Ann. LXIV, 113.
†) J. pr. Chem. XXXV, 255.
††) Lond. chem. Soc. Quarterly Journ. I, 121.

etwa = 0,000051); sie suchen die Ursache dieser Verschiedenheit nicht in Versuchsfehlern, sondern in verschiedenen physikalischen Zuständen des mehr oder weniger stark geglühten Kupfers. In ähnlicher Weise suchen sie die bei andern Substanzen sich zeigenden, oft sehr erheblichen Differenzen zu erklären; die cubische Ausdehnung des Kupfervitriols für 1° fanden sie z. B. 0,000053 bis 0,000095, was sie von Verschiedenheiten in dem Wassergehalt desselben ableiten.

Veranlafst, die Ausdehnung einiger fester Körper durch die Wärme zu ermitteln, hatte ich im Anfang auf die Methode, jene Eigenschaft aus den specifischen Gewichten bei verschiedenen Temperaturen abzuleiten, nur geringes Vertrauen. Die Gröfsen, um die es sich hier handelt, liegen häufig innerhalb der Grenzen, welche bei gewöhnlichen Dichtigkeitsbestimmungen als Fehlergrenzen des Versuchs betrachtet werden; es sind die Differenzen zwischen den specifischen Gewichten bei verschiedenen Temperaturen, welche erstere auf das einer Flüssigkeit von constanter Temperatur bezogen sind. Die Kenntnifs der Ausdehnung der Flüssigkeit mufs aufs Genaueste bekannt seyn. — Aber ich mufste doch diese Methode wählen, weil ich für mehrere der Substanzen, die ich zu untersuchen wünschte, keine andere gebrauchen konnte. Die Ermittlung der linearen Ausdehnung ist bei Substanzen, welche nur in verhältnifsmäfsig kleinen Stücken zu Gebote stehen, äufserst schwierig auszuführen, und der Schlufs aus der Bestimmung der Ausdehnung in Einer Dimension auf die cubische Ausdehnung ist bei den nicht im regulären System krystallisirenden Körpern, wie Mitscherlich gezeigt hat, unzulässig. Die Bestimmung der cubischen Ausdehnung nach der Dulong-Petit'schen Methode, welche sehr scharfe Resultate giebt, ist nicht möglich bei Substanzen, die bei der Siedehitze des Quecksilbers sich verändern, oder zerspringen, oder endlich so wenig cohärent sind, dafs sie bei dem Anstofsen der einzelnen Stücke unter sich oder an

das Glas, in welchem man sie mit Quecksilber hat und letzteres auskocht, Stückchen abbröckeln lassen. So wurde ich zur Prüfung der ersteren Methode geführt und überzeugte mich, dafs sich allerdings mittelst ihrer brauchbare Werthe für die Ausdehnung fester Körper finden lassen, dafs aber lange Uebung und vielfache Wiederholung der Versuche nothwendig sind, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, vollkommen irrige Zahlen zu erhalten.

Die Ergebnisse, zu welchen ich nach dieser Methode gekommen bin, nicht als werthlos zu betrachten, veranlafst mich die Uebereinstimmung der Resultate, welche sich aus wiederholten Versuchen ableiten (wonach man die Grenze der zufälligen Versuchsfehler ermessen kann), und die Uebereinstimmung dieser Resultate mit den auf andere Weise, durch Messung der linearen Ausdehnung oder durch Ermittlung der cubischen Ausdehnung nach dem Dulong-Petit'schen Verfahren festgestellten Zahlen (bei welcher Vergleichung sich ein constanter Fehler in der Ausführung der Versuche nach der hier angewendeten Methode oder in den der Rechnung zu Grund gelegten Zahlen bemerkbar machen müfste). Dafs ein grofser Theil der im Folgenden aufgezählten Substanzen solche sind, deren Ausdehnung schon auf andere Art erforscht ist, hat seinen Grund darin, dafs ich an diesen feststellen wollte, welcher Werth meinen Bestimmungen überhaupt zukomme. — Man darf indefs nicht übersehen, dafs die Methode, deren ich mich hier bediente, insofern eine sehr unsichere ist, als den kleinsten Versuchsfehlern sehr grofse Verschiedenheiten in dem Endresultat entsprechen. Ich werde hierauf weiter unten (S. 13 f.) zurückkommen.

Die Uebereinstimmung in den Resultaten für die Ausdehnung ist nicht bei allen Substanzen, die ich untersuchte, gleich gleich. Bei der Anstellung der Versuche selbst konnte ich diefs nicht wahrnehmen; nachdem ich mich durch eine Reihe

vorläufiger Experimente überzeugt hatte, dafs mittelst des von mir angewendeten Verfahrens sich die Ausdehnung mindestens annähernd finden lasse, stellte ich die im Folgenden beschriebenen Versuche (mit Ausnahme der mittelst Quecksilber ausgeführten Ausdehnungsbestimmungen) an, ohne damals Zeit zu finden, sie zu berechnen; erst mehrere Monate später kam ich zu der Berechnung derselben und zu der Kenntnifs, inwiefern die Resültate für dieselbe Substanz unter sich und mit andern Angaben übereinstimmen. Ich theile in dem Folgenden alle Versuche mit, die ich angestellt habe, mit Ausnahme einiger, welche ich schon bei der Ausführung mit einer Fehlerquelle behaftet fand und als solche bezeichnete.

Anstellung der Versuche.

Für die Anstellung dieser Versuche verwarf ich das Verfahren der directen Abwägung des zu untersuchenden festen Körpers in der Flüssigkeit. Für die Genauigkeit der Wägungen kann es nur von Vortheil seyn, wenn die Vorrichtung, verschiedene Temperaturen hervorzubringen, von der Wage möglichst entfernt ist; und andererseits ist die Wage hinderlich, wenn man künstlich für längere Zeit constante Temperaturen hervorzubringen hat.

Wenn die Ausdehnung eines festen Körpers durch Bestimmung des specifischen Gewichts bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden soll, ist die gröfste Vorsicht nothwendig, die dem Körper adhärirende Luftschicht vollständig zu entfernen. Am besten erreicht man dieses, indem man die den festen Körper umgebende Flüssigkeit anhaltend sieden läfst.

Die Flüssigkeit selbst, auf welche man das specifische Gewicht des festen Körpers bezieht, mufs hinsichtlich ihrer Ausdehnung genau bekannt seyn; es darf sich ihr specifisches Gewicht und ihre Ausdehnung durch die Wärme durch die Umstände, welche bei dem Versuche unvermeidlich sind (Berührung

mit der Luft; theilweise Verdunstung; anhaltendes Sieden, wenn man so die Luft von dem festen Körper vollständig entfernen will), nicht ändern. Keine Flüssigkeit entspricht diesen Bedingungen in dem Grade, wie das Wasser.

Das Verfahren, nach welchem die hier mitzutheilenden Versuche ausgeführt wurden, bestand in Berücksichtigung des eben Besprochenen in Folgendem.

Ein cylindrisches, unten halbkugelförmig geschlossenes Glasfläschchen von 17mm Durchmesser und 140mm Länge endigte oben in einen kurzen, auf etwa 6mm Durchmesser verengten Hals. In den Hals war ein conischer Glasstöpsel sorgfältig eingeschliffen, welcher an der Seite in der Richtung der Axe eine sehr feine Furche hatte. Nach dem Einschleifen des Stöpsels wurde der Hals des Glasfläschchens selbst so weit abgeschliffen, dafs schon an dem Ende des Halses der Glasstöpsel vollständig an ihn anschlofs (dafs zwischen dem Hals und dem Stöpsel keine Rinne blieb). Der Hals des Fläschchens war aufserdem auch aufsen conisch geschliffen, und auf ihn pafste eine Kappe von Glas, welche also den Stöpsel oben umschlofs und einen etwa bei Erwärmung des gefüllten Fläschchens durch die Furche austretenden Tropfen Flüssigkeit in sich aufnahm und vor Verdunstung schützte. (Das Gewicht des Glasfläschchens, in welchem sehr oft Wasser anhaltend zum Sieden erhitzt wurde, mufste für jede Versuchsreihe besonders ermittelt werden, da das Glas durch das siedende Wasser theilweise gelöst und somit leichter wurde; bei längerem Gebrauch belief sich dieser Gewichtsverlust auf mehrere Milligramme.)

Für das Glasfläschchen war zu ermitteln, wieviel luftfreies Wasser es bei verschiedenen Temperaturen fafst. Es wurde mit ausgekochtem reinem Wasser beinahe gefüllt, auf ein Drahtgeflecht in eine etwa unter 45° geneigte Lage gebracht, mittelst eines durchbohrten Korkes eine umgebogene Glasröhre aufgesetzt, deren unteres Ende in siedend erhaltenes Wasser tauchte,

und dann das Wasser im Fläschchen so oft und lange zum Sieden erhitzt, bis bei Entfernung der Spirituslampe im Moment der Condensation des Wasserdampfs nicht das geringste Luftbläschen sichtbar war.

Bei den Bestimmungen für niedrigere Temperaturen befand sich das mit Wasser ganz gefüllte Glasfläschchen etwa eine Viertelstunde lang in einem grofsen mit Wasser gefüllten Gefäfse; das Wasser wurde vor dem Eintauchen des Glasfläschchens umgerührt; zwei Thermometer gaben die stets nur äufserst wenig differirende Temperatur der verschiedenen Schichten des umgebenden Wassers. Wenn man sicher seyn konnte, der Inhalt des Fläschchens habe die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen, wurde der bis dahin in Wasser von derselben Temperatur liegende Glasstöpsel (bei Aufsetzen des benetzten Stöpsels vermeidet man leichter, dafs ein Luftbläschen zurückbleibt, als wenn man den Stöpsel trocken aufsetzt) fest aufgesetzt, der aus dem Wasser hervorragende Theil des Halses und der Stöpsel mit Fliefspapier getrocknet, die Glaskappe über den Stöpsel gesetzt, und nun erst das Fläschchen aus dem Wasser genommen, abgetrocknet (ein hierbei durch Temperaturerhöhung durch die Furche am Stöpsel austretender Tropfen bleibt in dem Innern der Glaskappe eingeschlossen) und gewogen. Das Glas wurde nach dem Abtrocknen etwa eine Viertelstunde lang auf der Wage gelassen, ehe das Gewicht bestimmt wurde; während dieser Zeit nimmt sein Gewicht um weniges zu, nachher bleibt es constant.

Die Bestimmungen für höhere Temperatur geschahen theils bei 40 bis 50°, theils bei der Siedehitze des Wassers. Behufs ersterer Bestimmungen befand sich das mit Wasser gefüllte Fläschchen in einem grofsen Becherglas, welches selbst in ein gröfseres eingesenkt war, so dafs zwischen beiden letzteren überall ein Abstand von etwa 20^{mm} war; beide Bechergläser waren mit Wasser gefüllt. Wird eine Spirituslampe unter-

gesetzt, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen der von dieser dem äufseren Becherglas zugeführten und der von dem letzteren abgegebenen Wärme ein, und die Temperatur des Wassers im inneren Becherglas schwankt oft während einer Viertelstunde nicht um $\frac{1}{10}$ Grad, ist auch in den verschiedenen Schichten desselben nicht um so viel verschieden. Zwei Thermometer, deren Kugeln in $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ der Höhe des Wassers im inneren Becherglas sich befanden, gaben die Temperatur an. Das Glasfläschchen wurde etwa eine halbe Stunde lang in dem Wasser von dieser gleichförmigen Temperatur gelassen, dann der Stöpsel aufgesetzt (welcher sich bis dahin in einem kleinen mit Wasser gefüllten Glasgefäfs befand, welches gleichfalls in das Wasser des inneren Becherglases tauchte), der herausragende Hals des Fläschchens und der Stöpsel abgetrocknet, dann das Fläschchen aus dem Wasser genommen, die Glaskappe aufgesetzt, und das Fläschchen abgetrocknet, abkühlen lassen und gewogen.

Bei den Bestimmungen bei Siedehitze des Wassers befand sich das Glasfläschchen in der Mitte des weiten Halses eines grofsen Kolbens, in welchem Wasser stark siedend erhalten wurde; um den Hals des Kolbens war noch eine weitere Glasröhre mittelst Korkringen befestigt, um die Abkühlung des erstern zu vermindern. Der Raum zwischen dem Hals des Kolbens und dem Hals des Glasfläschchens war durch eine durchbohrte Korkscheibe verschlossen, welche in zwei Hälften zerschnitten sich leicht einlegen liefs und zwei Glasröhren trug, durch welche der Wasserdampf ausströmte. So befand sich das Fläschchen in einem starken Strom von Wasserdampf. Der Glasstöpsel lag bis zum Augenblick des Einsetzens in siedendem Wasser.

Bei allen Versuchen ragte der Hals des Fläschchens nur wenige Millimeter aus dem umgebenden Wasser oder dem mit Dampf gefüllten Raum.

Bei den Bestimmungen des specifischen Gewichts der verschiedenen untersuchten festen Körper wurde in ganz entsprechender Weise verfahren. Es wurde ermittelt, wieviel das Glasfläschchen mit der angewendeten Substanz zusammen wog; dann wurde das Fläschchen mit Wasser gefüllt und die Luft durch Kochen vollständig ausgetrieben, wie oben angegeben wurde; dann das Gewicht des mit der bekannten Menge fester Substanz und mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen gefüllten Fläschchens ermittelt. Jeder einzelnen Bestimmung für die Siedehitze ging ein nochmaliges Auskochen des Fläschchens voraus.

Es war bei dem anhaltenden Kochen manchmal nicht zu vermeiden, dafs bei dem Aneinanderstofsen der einzelnen Stücke des festen Körpers sich kleine Stückchen von denselben trennten, von welchen einzelne sehr kleine durch die aufgesteckte Glasröhre in das siedende Wasser gelangen konnten, in welches diese Glasröhre tauchte. Wo diefs der Fall war, war die Menge der so aus dem Fläschchen entfernten festen Substanz so gering (wenige kaum sichtbare Flitterchen), dafs sie als eine merkliche Fehlerquelle für die Bestimmung des specifischen Gewichts in keiner Weise angesehen werden konnte; für die Bestimmung der Aenderungen des specifischen Gewichts mit der Temperatur ist diese Fehlerquelle ganz ohne Einflufs, wo zwischen den Versuchen bei höheren und bei niedrigeren Temperaturen nicht nochmals ausgekocht wurde, indem, wenn sie überhaupt einen Einflufs ausübte, dieser auf die Bestimmungen bei höherer und bei niedrigerer Temperatur gleichförmig einwirkte. Uebrigens sind bei denjenigen Substanzen, bei welchen dieser Umstand irgend einen Einflufs ausüben konnte, in dem Folgenden immer nur die Versuche zur Ableitung der Aenderung des specifischen Gewichts mit der Temperatur unter einander verglichen, zwischen welchen nicht nochmals ausgekocht wurde.

Ich mufs hier nochmals hervorheben, dafs die vorliegende

Untersuchung zunächst nur diese Aenderungen des specifischen Gewichts zum Gegenstand hat, nicht das specifische Gewicht der untersuchten Körper selbst. Für einzelne Metalle, welche in Stangen gegossen angewendet wurden, wurde es z. B. unberücksichtigt gelassen, ob dieselben noch kleine Höhlungen in sich enthielten, wie diefs oft der Fall ist. Diese Höhlungen konnten für den Zweck der vorliegenden Untersuchung nur dann eine Fehlerquelle abgeben, wenn sie mit der Oberfläche communicirten und bei dem Auskochen nicht vollständig mit Wasser gefüllt wurden. Um einen Einflufs der Art (welcher die Ausdehnung zu grofs ergeben würde) zu erkennen, habe ich fast immer mindestens zwei Versuchsreihen ausgeführt, zwischen welchen nochmals und anhaltend ausgekocht wurde. Wo die zweite Versuchsreihe die Ausdehnung nicht constant kleiner ergiebt, als die erste, kann man wohl mit Sicherheit annehmen, dafs auch bei der ersten Versuchsreihe keine Luft zurückgeblieben war.

Ich hatte gehofft, für alle zu untersuchenden Substanzen das specifische Gewicht bei der gerade herrschenden Temperatur der Umgebung und bei der Siedehitze des Wassers ausführen zu können. Die Gröfse dieses Temperaturintervalls und die Sicherheit, womit die Temperatur des Dampfs von siedendem Wasser bekannt ist (ich habe diese stets nach den Regnault'schen Resultaten aus dem gerade stattfindenden, auf 0° reducirten Barometerstand abgeleitet), liefs dieses wünschenswerth erscheinen. Es läfst sich nun recht gut ein mit fester Substanz und mit Wasser gefülltes Fläschchen so vollständig von Luft befreien, dafs sich bei langem Verweilen in einem starken Strom von Dampf aus siedendem Wasser auch nicht das geringste Dampfbläschen darin bildet, wenn die feste Substanz bei dieser Temperatur nicht auf das Wasser zersetzend einwirkt und man ihr eine Form geben kann, wo sie nur wenig und glatte Oberfläche hat. Für viele Metalle und für Glas geht diefs. Aber

für viele andere der von mir untersuchten Substanzen, welche nur in kleinen vielfach eckigen Stücken in das Glasfläschchen gebracht werden konnten, ist es kaum möglich es zu erreichen, dafs sich bei anhaltendem Erhitzen in einem Dampfstrom nicht Bläschen bildeten. Dazu kommt, dafs einzelne Metalle bei dieser Temperatur zersetzend auf das Wasser einwirken (bei dem Eisen findet diefs bekanntlich schon bei niedrigerer Temperatur statt; auch bei Zink, Cadmium u. a. konnte ich nach noch so langem Auskochen in dem Fläschchen es nicht dahin bringen, dafs sich nicht von ihnen aus noch unter der Siedehitze zwar sehr kleine, aber doch deutlich sichtbare Bläschen entwickelt hätten; vergl. die Versuche über die einzelnen Metalle). So mufste ich mich meistens auf ein kleineres Temperaturintervall, etwa 30°, beschränken.

Die gebrauchte Wage gab bei 150 Gramm Belastung auf jeder Schale noch $\frac{1}{10}$ Milligramm deutlich an; die gebrauchten Thermometer waren die von mir schon früher bei Untersuchungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten *) angewendeten, und zeigten sich bei wiederholter Prüfung als genau.

So einfach die Anstellung dieser Versuche aussieht, so schwierig ist es, hinlängliche Genauigkeit bei der Ausführung derselben zu erreichen. Die Wägungsfehler sind, selbst wenn (wie es oft der Fall war) über 100 Gramm auf jeder Wagschale sich befanden, das wenigste, was zu befürchten ist; ihr Einflufs konnte nie 1 Milligramm erreichen. Aber bei dem Schliefsen eines Fläschchens, welches 23 bis 26 Gramm Wasser fafst, mittelst eines eingeschliffenen Stöpsels — der in verschiedenen Richtungen eingesetzt höchstens doch nur annähernd immer gleich tief in das Fläschchen hineinragt, und der mit verschieden starkem Druck eingesetzt wohl auch verschieden tief sich in das Fläschchen einsenkt — ist es sehr schwierig,

*) Pogg. Ann. LXXII, 1.

das einer bestimmten Temperatur zugehörige Wassergewicht auf 1 Milligramm genau zu erhalten, abgesehen davon, dafs so leicht etwas Luft zwischen dem Stöpsel und dem Wasser zurückbleibt. Das einer bestimmten Temperatur zugehörige Wassergewicht richtig zu finden, ist bei den Versuchen zwischen 40 und 50° sehr schwierig, wo einer Temperaturdifferenz von 0°,1 eine Verschiedenheit in dem Gewicht des das angewendete Fläschchen füllenden Wassers von 1 Milligramm entspricht, und ein Beobachtungsfehler von letzterer Gröfse also begangen werden kann, wenn die Temperatur des Wassers im Fläschchen von der des umgebenden Wassers nur um 0°,1 verschieden ist. Wenn aber in den unten mitgetheilten Ausdehnungsbestimmungen die Gewichte bei niederen Temperaturen unverändert gelassen, die bei 40 bis 50° hingegen nur um 1 Milligramm anders angenommen werden, als die Versuche ergaben, so folgt die Ausdehnung des Kalkspaths oder des Wismuths z. B. um ein Fünftheil anders. So bedeutende Schwankungen in den Endresultaten entsprechen kaum zu vermeidenden Beobachtungsfehlern.

Berechnung der Versuche.

Die Berechnung der Versuche beruht auf bekannten Sätzen. Ist W das Gewicht des Wassers, welches bei t° das Glasfläschchen erfüllt; ist P das Gewicht der in dem Fläschchen enthaltenen festen Substanz; ist endlich S das Gewicht des Inhalts des Fläschchens, wenn es bei t° mit der festen Substanz und Wasser gefüllt ist, so ist $\frac{P}{W-(S-P)} = D_t$ = dem specifischen Gewicht der festen Substanz bei t°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit. Weiter ist $\frac{D_t}{V_t} = D_0$ = dem specifischen Gewicht der festen Substanz bei t°, bezogen auf Wasser von 0° als Einheit, wenn V_t das Volum ausdrückt,

welches 1 Volum Wasser von 0° bei dem Erwärmen auf t° annimmt.

Hat man für eine niedrigere Temperatur t das specifische Gewicht der festen Substanz D_0, und für eine höhere Temperatur t′ das specifische Gewicht D_0' gefunden, so ist die cubische Ausdehnung der festen Substanz für 1° =

$$\frac{1}{t' - t} \cdot \left(\frac{D_0}{D_0'} - 1\right).$$

Die wichtigste Grundlage zu der Berechnung der Versuche ist erstens, wieviel Wasser bei den verschiedenen Temperaturen, für welche Versuche angestellt wurden, das Fläschchen fafst, und zweitens die Kenntnifs der Ausdehnung des Wassers.

Ich habe zu den folgenden Versuchen zwei Glasfläschchen benutzt, die ich mit A und B bezeichne. Mit dem ersteren sind die meisten Beobachtungen angestellt worden. Zur Bestimmung, wieviel Wasser das Fläschchen A bei niedrigerer Temperatur und bei 40 bis 50° fafst *), dienten folgende Versuche (für die niedrigeren Temperaturen habe ich nur zehntel Grade notirt; für die höheren Temperaturen, wo die Ausdehnung des Wassers viel bedeutender ist, habe ich noch die Hunderttheile von Graden berücksichtigt).

Nr.	t°	beobachtet	berechnet	Differenz in Milligr.	Nr.	t°	beobachtet	berechnet	Differenz in Milligr.
1	6,8	25,5094	25,5103	— 0,9	13	38,98	25,3469	25,3479	— 1,0
2	11,5	25,5064	25,5040	+ 2,4	14	39,26	25,3446	25,3454	— 0,8
3	11,55	25,5043	25,5039	+ 0,4	15	39,62	25,3436	25,3422	+ 1,4
4	11,75	25,5034	25,5035	— 0,1	16	41,41	25,3268	25,3258	+ 1,0
5	11,8	25,5036	25,5034	+ 0,2	17	42,06	25,3185	25,3198	— 1,3
6	12,8	25,4987	25,5012	— 2,5	18	42,78	25,3125	25,3129	— 0,4
7	13,9	25,4976	25,4984	— 0,8	19	43,95	25,3016	25,3017	— 0,1
8	14,7	25,4963	25,4962	+ 0,1	20	43,97	25,3022	25,3015	+ 0,7
9	15,0	25,4951	25,4953	— 0,2	21	44,22	25,2996	25,2991	+ 0,5
10	17,25	25,4885	25,4877	+ 0,8	22	44,86	25,2926	25,2928	— 0,2
11	17,6	25,4865	25,4864	+ 0,1	23	45,10	25,2911	25,2904	+ 0,7
12	38,48	25,3533	25,3522	+ 1,1	24	47,64	25,2629	25,2647	— 1,8

*) Alle Gewichte in dem Folgenden sind in Grammen angegeben; alle Angaben sind auf den luftleeren Raum reducirt.

Aus früheren Versuchen über die Ausdehnung des Wassers (vergl. S. 19) geht hervor, dafs die Beobachtungen zwischen 0 und 25° und die zwischen 25 und 50° die Constanten x, y und z in einer Interpolationsformel von der Form :

$$V_t = 1 + x\,t + y\,t^2 + z\,t^3$$

so annähernd gleich ergeben, dafs man wohl die Ausdehnung des Wassers zwischen 0 und 50° durch Eine Formel von dieser Form ausdrücken kann. Sucht man, hierauf gestützt, das Gewicht Wasser, welches das Glasfläschchen A bei 0 bis 50° fafst, durch Eine Formel der Art auszudrücken, entwickelt aus jeder Beobachtung des einer Temperatur t° entsprechenden Wassergewichts W die Bedingungsgleichung nach der Form $W = w + x\,t + y\,t^2 + z\,t^3$, nimmt zur Verminderung des Einflusses von Beobachtungsfehlern die Summen der Bedingungsgleichungen aus den Beobachtungen 1 bis 6, 7 bis 11, 12 bis 18, 19 bis 24 als Bedingungsgleichungen, so findet man aus diesen :

(I) $W = 25{,}50485 + 0{,}0019169\,t - 0{,}00018152\,t^2 + 0{,}00000074458\,t^3$

Nach dieser Formel sind die für die in den obigen Versuchen beobachteten Temperaturen zugehörigen Wassergewichte berechnet und in der vorstehenden Tabelle den Beobachtungen zur Vergleichung gegenüber gestellt. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung beruhen auf Versuchsfehlern in dem Schliefsen, Abtrocknen und Wägen des Fläschchens und in der Beobachtung der Temperatur (vergl. S. 13 f.); die Summe dieser Fehler, als Wägungsfehler ausgedrückt, hält sich, wie man sieht, meistens unter 1 Milligramm.

Weitere Beobachtungen wurden darüber angestellt, wieviel Wasser dieses Glasfläschchen A bei der Temperatur des Dampfes von siedendem Wasser fafst; für folgende Temperaturen (welche aus dem Barometerstand abgeleitet sind) wurden als zugehörige Wassergewichte beobachtet :

Nr.	t°	beobachtet	berechnet	Differenz in Milligrm.
1	99,05	24,5191	24,5186	+ 0,5
2	99,20	24,5144	24,5160	— 1,4
3	99,27	24,5130	24,5148	— 1,8
4	99,27	24,5158	24,5148	+ 1,0
5	99,28	24,5172	24,5146	+ 2,6
6	99,34	24,5139	24,5136	+ 0,3
7	99,41	24,5116	24,5123	— 0,7

Nennt man G das beobachtete Uebergewicht über 24,5 Gramm, und $\triangle$ den Temperaturüberschufs über 99°, bildet aus den 7 Beobachtungen Bedingungsgleichungen nach der Form $G = x + y\ t$, so findet man daraus mittelst der Methode der kleinsten Quadrate :

$$(2) \quad G = 0,0195 - 0,017492\ \triangle$$

welche Formel den in vorstehender Tabelle als berechneten angeführten Resultaten zu Grunde liegt.

Mit dem Glasfläschchen A stellte ich Versuche über die Ausdehnung der meisten unter den im Folgenden aufgezählten Substanzen an; die letzten Körper, welche ich damit untersuchte, waren der Eisenglanz, der Bleiglanz und der Eisenkies. Bei diesen Versuchen zeigte sich an dem unteren Ende des Fläschchens ein äufserst feiner Sprung, der indefs weder bei dem Auskochen sich vergröfserte noch irgendwie einen Einflufs auf die Genauigkeit der Resultate ausübte. Nach Beendigung der Versuche mit dem Eisenkies wurde der Sprung durch unvorsichtiges Anstofsen des Fläschchens gröfser, so dafs genaue Resultate mit dem letzteren nicht mehr zu erhalten waren. Das Glasfläschchen wurde dicht über dem Sprung abgeschmolzen und wieder halbkugelförmig ausgeblasen; das so erhaltene Glasfläschchen ist in dem Folgenden mit B bezeichnet. Zur Ermittlung, wieviel Wasser es bei verschiedenen Temperaturen fafst (es diente nur zu Versuchen bis etwa 50°), konnte ich mich auf die mit dem Fläschchen A (welches ja nur zu B verkürzt war) erhaltenen Resultate beziehen und einfach aufsuchen,

wieviel weniger Wasser B bei einer bestimmten Temperatur fafst, als A. Folgende Versuche dienten hierzu (die Wassergewichte für A sind mittelst Formel 1 berechnet) :

Nr.	t°	Es fafst A	Es fafst B	$\frac{B}{A}$
1	14,7	25,4962	23,5546	0,923847
2	14,75	25,4960	23,5545	0,923851
3	15,1	25,4950	23,5534	0,923844
4	15,2	25,4947	23,5531	0,923843
5	40,24	25,3366	23,4062	0,923810
6	41,62	25,3238	23,3948	0,923826
7	44,25	25,2987	23,3710	0,923802
8	45,10	25,2904	23,3632	0,923797

Im Mittel dieser Bestimmungen fafst das Fläschchen B bei t° :

$$(2) \quad W_1 = 0,9238275\ W$$

wo W die Menge Wasser bedeutet, welche nach Formel 1 bei t° in das Fläschchen A geht. Nach Formel 2 berechnen sich folgende Wassergewichte für das Fläschchen B, verglichen mit den beobachteten :

Nr.	t°	beobachtet	berechnet	Differenz in Milligrm.
1	14,7	23,5546	23,5541	+ 0,5
2	14,75	23,5545	23,5539	+ 0,6
3	15,1	23,5534	23,5530	+ 0,4
4	15,2	23,5531	23,5527	+ 0,4
5	40,24	23,4062	23,4066	— 0,4
6	41,62	23,3948	23,3948	0
7	44,25	23,3710	23,3716	— 0,6
8	45,10	23,3632	23,3640	— 0,8

Die Differenzen zwischen der Rechnung und der Beobachtung haben zwar bei den höheren Temperaturen fast stets ein anderes Zeichen als bei den niedern, sind indefs so klein (nie 1 Milligramm erreichend), dafs die angenommene Formel für das Wassergewicht des Fläschchens B keiner Beanstandung unterliegen kann.

Zur Prüfung der letzten unter den mit dem Fläschchen A ausgeführten Versuchen habe ich die hier angewendeten festen

Körper noch einmal mittelst des Fläschchens B untersucht; die mit beiden Fläschchen erhaltenen Resultate kommen einander so nahe, wie die mittelst eines und desselben Fläschchens erhaltenen.

Ueber die Ausdehnung des Wassers.

Die Richtigkeit der Resultate hinsichtlich der Ausdehnung fester Körper, welche durch Bestimmung des specifischen Gewichts bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden, hängt wesentlich ab von der Genauigkeit der Kenntnifs, wie sich die angewendete Flüssigkeit durch die Wärme ausdehnt.

Ueber die Ausdehnung des Wassers liegen aus der neueren Zeit vor die Untersuchungen von Hallström *), von Muncke **), von Despretz ***), von Pierre †), und endlich die meinigen ††), nach welchen letztern das Volum des Wassers bei t^0 ausgedrückt ist durch :

I) für $t = 0$ bis 25^0 :

$$V = 1 - 0{,}000061045\,t + 0{,}0000077183\,t^2 - 0{,}00000003734\,t^3$$

II) für $t = 25$ bis 50^0 :

$$V = 1 - 0{,}000065415\,t + 0{,}0000077587\,t^2 - 0{,}000000035408\,t^3$$

III) für $t = 50$ bis 75^0 :

$$V = 1 + 0{,}00005916\,t + 0{,}0000031849\,t^2 + 0{,}0000000072848\,t^3$$

IV) für $t = 75$ bis 100^0 :

$$V = 1 + 0{,}00008645\,t + 0{,}0000031892\,t^2 + 0{,}0000000024487\,t^3$$

Folgende Zusammenstellung zeigt die Uebereinstimmung der verschiedenen Resultate; das Volum des Wassers bei 0^0 = 1 gesetzt, ist es nach :

---

*) Pogg. Ann. I, 168.

**) Gehler's Wörterbuch IV, 1492.

***) Ann. chim. phys. [2] LXX, 24 und 47.

†) Ann. chim. phys. [3] XV, 348.

††) Pogg. Ann. LXXII, 43.

	bei 10°	20°	30°	40°	50°
Hallström	1,000109	1,001441	1,003916		
Muncke	1,000167	1,001643	1,004161	1,007520	1,011591
Despretz	1,000141	1,001663	1,004202	1,007602	1,011921
Kopp	1,000124	1,001567	1,004064	1,007531	1,011766 *)
	bei 60°	70°	80°	90°	100°
Muncke	1,016313	1,021694	1,027814	1,034819	1,042928
Despretz	1,016851	1,022420	1,028720	1,033147	1,043017
Kopp	1,016590	1,022246	1,028581	1,035397	1,042986

Für Pierre's Messungen sind noch nicht Interpolationsformeln berechnet worden, welche auf das Volum bei den vorstehenden Temperaturen zu schliefsen erlaubten. Ich habe aus seinen Beobachtungen folgende als diesen Temperaturen am nächsten liegende aufgesucht, und mittelst der von mir oben mitgetheilten Formeln die aus diesen dafür folgenden Volume berechnet:

	bei 10°,07	21°,24	31°,41	39°,99	51°,10
Pierre	1,000144	1,001888	1,004204	1,007490	1,012313
Kopp	1,000130	1,001828	1,004503	1,007528	1,012311
	bei 60°,10	71°,54	81°,44	89°,78	97°,72
Pierre	1,017187	1,023906	1,030281	1,036152	1,042033
Kopp	1,016641	1,023200	1,029515	1,035240	1,041187

Es geht aus diesen Vergleichungen hervor, dafs bis zu 50° alle Resultate genügend, und namentlich bei 10 bis 20° und bei 40 bis 50° Pierre's Beobachtungen und meine Resultate sehr genau übereinstimmen, was hier von Wichtigkeit ist, da ich die meisten Dichtigkeitsbestimmungen zur Ableitung der Ausdehnung bei diesen Temperaturen ausführte. Für höhere Temperaturen differiren hingegen Pierre's Resultate von den meinigen erheblich; 1 Volum Wasser bei 0° erfüllt nach Pierre's Messung bei 97°,7 denjenigen Raum, welchen es nach meinen Bestimmungen bei 98°,8 einnimmt.

---

*) Im Mittel aus den Resultaten der Formeln I und II; erstere giebt 1,011700, letztere 1,011831.

Die Versuche von Pierre und die meinigen sind, wie auch die von Muncke und von Despretz, durch Messung der Ausdehnung in thermometerförmigen Apparaten angestellt. Für alle diese Versuche wurde die Glasausdehnung nach derselben Methode (aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in dem gebrauchten Glase) ermittelt, und bei allen diesen Bestimmungen der Dulong-Petit'sche Coëfficient für die Ausdehnung des Quecksilbers zu Grunde gelegt. Nur bei Hallström's Versuchen wurde anders verfahren; er wog eine Glaskugel in Wasser von verschiedenen Temperaturen; auf die Ausdehnung der Glaskugel schlofs er aus der linearen, welche er an einer aus demselben Glase bestehenden Röhre beobachtete.

Es war mir von Interesse, zu erfahren, ob für die höheren Temperaturen Pierre's Bestimmungen oder die meinigen (welche letztern für 100° mit den Resultaten von Muncke und von Despretz sehr genau stimmen) die richtigeren seyen. Meine Resultate leiteten sich aus Versuchen mit verschiedenen Thermometern und Ausdehnungsapparaten ab, so dafs ich nicht erwarten konnte, durch nochmalige Versuche mit einem ebensolchen thermometerartigen Apparate die Frage zu entscheiden. Es schien mir besser, die Frage einer ganz andern Methode zur Entscheidung zu unterwerfen, und das Gewicht des Wassers zu bestimmen, welches ein Glas von bekannter Ausdehnung bei verschiedener Temperatur fafst *).

*) Nach dieser Methode habe ich schon vor längerer Zeit eine Reihe Versuche über die Dichtigkeit des Wassers bei 0 bis 25° ausgeführt; die daraus sich ableitende Ausdehnung stimmt mit der durch Formel I (S. 19) gegebenen sehr genau überein, so dafs ich an der Richtigkeit der letztern nicht zweifeln kann. Für diese Temperaturen stimmen indefs schon die früheren Resultate verschiedener Beobachter so genau überein, dafs die Mittheilung dieser ausgedehnten Versuchsreihe unnöthig ist.

Die oben, S. 15 ff. mitgetheilten Versuche über das Gewicht Wasser, welches das Fläschchen A faſst, lassen sich zu diesem Zwecke benutzen. Eine Fehlerquelle könnte zwar darin liegen, daſs der Stöpsel nicht aus demselben Glase bestand wie das Fläschchen, für welches letztere nur die Ausdehnung besonders ermittelt wurde. Dieser Umstand ist offenbar ohne allen Einfluſs auf die Bestimmung der specifischen Gewichte fester Substanzen bei verschiedenen Temperaturen; er ist auch wohl nicht erheblich für die Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. — Nach der Formel I (S. 16) faſst dieses Fläschchen A:

bei 10°	25,5066	bei 15°	25,4953	bei 20°	25,4765
bei 40°	25,3388	bei 45°	25,2914	bei 50°	25,2399

Die Ausdehnung des Glases, aus welchem dieses Fläschchen besteht, ist für 1° 0,00002397 *). Ist P das Gewicht

*) Ein aus derselben Glasröhre verfertigtes Fläschchen mit dünnem Halse faſste bis zu einem an diesem befindlichen feinen Strich bei 7°,3 72,0327, bei 99°,3 (im Dampf von siedendem Wasser) 71,0140 Quecksilber. Wird die Gewichtsveränderung der Temperaturveränderung proportional gesetzt, so ergiebt sich für das Gewicht des Quecksilbers bei 0° 72,1135, bei 100° 71,0069, und daraus k = 0,00002397, wenn die Dulong-Petit'sche Bestimmung für die Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° (0,018018) zu Grunde gelegt wird. Ich habe letzteres gethan, weil auch bei den oben zu prüfenden früheren Resultaten über die Ausdehnung des Wassers die Glasausdehnung stets aus dieser Bestimmung abgeleitet wurde, und weil der Einfluſs der Verschiedenheit der Glasausdehnung, wie sich diese durch Benutzung von Regnault's Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° (0,018153) ergiebt, zu unbedeutend ist. Aus Regnault's Bestimmung folgt die Ausdehnung des oben gebrauchten Glases 0,00002530; nach dieser Glasausdehnung ergiebt sich das Volum des Wassers bei 100° (das bei 0 = 1 gesetzt) in der vierten Decimalstelle um 1 gröſser, als wenn die Glasausdehnung, wie sie aus der Dulong-Petit'schen Bestimmung folgt, in Rechnung genommen wird. Nach Pierre's Messungen ist aber dieſs Volum schon in der dritten Decimalstelle um 1 anders, als aus den meinigen folgt.

des Wassers bei der niederen Temperatur t, P_1 des bei der höheren Temperatur t_1, k die Glasausdehnung für 1°, so ist die Ausdehnung D, welche 1 Volum Wasser bei t° durch Erwärmen auf t_1° erfährt :

$$D = \frac{P - P_1}{P_1} + \frac{P}{P_1} (t_1 - t) k.$$

Wird aus den vorstehenden Gewichtsbestimmungen hiernach die Ausdehnung des Wassers abgeleitet, so findet man die im Folgenden unter A verzeichneten Resultate; B giebt das Verhältniſs der Volume bei niederer und höherer Temperatur, wie es aus den Formeln I und II (S. 19) folgt.

Es verhalten sich die Volume :

bei	wie	zu	
		A	B
10° und 40°	1	1,007346	1,007406
10 „ 45	1	1,009355	1,009416
10 „ 50	1	1,011536	1,011574
15 „ 40	1	1,006779	1,006831
15 „ 45	1	1,008787	1,008840
15 „ 50	1	1,010966	1,010997
20 „ 40	1	1,005916	1,005955
20 „ 45	1	1,007923	1,007971
20 „ 50	1	1,010100	1,010117

Die nach so verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate A und B stimmen sehr genau mit einander überein.

Das Gewicht des in das Fläschchen A bei 99°,3 gehenden Wassers ist nach Formel 2 (S. 17) 24,5143 (99°,3 ist etwa das Mittel der Temperaturen in der Nähe des Siedepunkts des Wassers, für welche Beobachtungen angestellt wurden). Combinirt man diese Bestimmung mit den oben für 10, 15 und 20° mitgetheilten, so ergeben sich für das Volumverhältniſs folgende Resultate A, verglichen mit den aus Formel I und IV (B) abgeleiteten.

Es verhalten sich die Volume :

bei	wie	zu	
		A	B
10° und 99°,3	1	1,420706	1,042302
15 „ 99 ,3	1	1,042120	1,041707
20 „ 99 ,3	1	1,041227	1,040800

Die Resultate A, bei welchen die Ausdehnung aus der Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet wurde, ergeben hier die Ausdehnung durchweg etwas gröfser, als die Resultate B, die auf Messungen der Volume bei verschiedenen Temperaturen in graduirten thermometerartigen Apparaten beruhen. Die Resultate A geben die Ausdehnung gröfser, jedoch bei weitem nicht so viel, als diefs Pierre's Messungen (S. 20) thun. — Bei den Versuchen, wie viel Wasser in der Nähe des Siedepunkts das Fläschchen fafst, ist indefs (abgesehen von der S. 22 erwähnten) eine Fehlerquelle nicht vermieden, welche die Ausdehnung zu grofs ergeben mufs. Die Mündung des bis oben angefüllten Fläschchens war längere Zeit hindurch, während der übrige Theil des Fläschchens sich in einem Dampfstrom befand, der Luft ausgesetzt; Luft mufste hier absorbirt werden, und das specifische Gewicht des Wassers für die höhere Temperatur zu klein, die Ausdehnung zu grofs ergeben. Bei den Versuchen mit thermometerartigen Apparaten, wo in der engen Röhre die Berührungsfläche zwischen Wasser und Luft bei weitem kleiner ist, kann diese Fehlerquelle sich kaum merklich äufsern. Man kann sie auch bei Versuchen nach der andern Methode vermeiden, wenn man nicht durch Einsetzen eines Stöpsels die in ein Glasgefäfs gehende Wassermenge abgrenzt, sondern das Gefäfs in einen sehr dünnen Hals ausmünden läfst, und es immer bis zu einem an diesem befindlichen feinen Striche füllt. Mit einem solchen Glase, aus derselben Glasröhre wie das Fläschchen A, machte ich auf diese Weise folgende Bestimmungen. (Der dünne Hals des Glases erweiterte sich oberhalb des Strichs wieder ein wenig, so dafs eine umgebogene Glasröhre aufgesetzt werden konnte und sich das Glas mit Wasser, wie S. 8 f. angegeben, luftfrei füllen liefs; ein eingeschliffener Stöpsel hinderte etwaige Verdunstung während des Abkühlens und Wägens.)

Das Glas fafste bis zum Strich an Wasser:

bei 9°,4	37,8219	bei 99°,33	36,3617
„ 10,4	37,8213	„ 99,40	36,3575

Hieraus folgen die Resultate A (der Glasausdehnungscoëfficient ist auch hier 0,00002397), verglichen mit B, den Folgerungen aus Formel I und IV:

Es verhalten sich die Volume:

bei	wie	zu	
		A	B
9°,4 und 99°,33	1	1,042399	1,042376
9,4 „ 99,40	1	1,042521	1,042429
10,4 „ 99,33	1	1,042357	1,042290
10,4 „ 99,40	1	1,042480	1,042344

Diese nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate stimmen unter sich so genau überein, dafs wohl kein Zweifel seyn kann, die Ausdehnung des Wassers in der Nähe des Siedepunkts sey kleiner, als Pierre's Messungen es ergaben, und Formel IV (S. 19) drücke dieselbe sehr annähernd richtig aus.

Bei der Mittheilung der Versuche über das specifische Gewicht einiger fester Körper bei verschiedenen Temperaturen und die daraus folgende Ausdehnung gebe ich folgende Zahlen:

t die Beobachtungstemperatur;

P das Gewicht der angewendeten festen Substanz;

S die Summe der Gewichte der bei t^0 in dem Fläschchen enthaltenen festen Substanz und des Wassers;

W das Gewicht Wasser, welches bei t^0 das Fläschchen füllt, für Fläschchen A nach Formel 1 oder 2 (S. 16 u. 17), für Fläschchen B nach Formel 3 (S. 18) berechnet;

D_t das specifische Gewicht der festen Substanz bei t^0, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit;

D_0 das specifische Gewicht der festen Substanz bei t^0, bezogen auf Wasser bei 0° als Einheit; der Reduction für

die Ausdehnung des Wassers ist, je nachdem die Versuche bei 0 bis 25, 25 bis 50 oder gegen 100° angestellt sind, die Formel I, II oder IV (S. 19) zu Grunde gelegt.

Für die Ableitung der Ausdehnung gebe ich, um über den Einflufs der zufälligen Versuchsfehler besser urtheilen zu lassen, die Resultate aller Combinationen der Bestimmungen des specifischen Gewichts bei höherer Temperatur einerseits und niedrigerer Temperatur andererseits. — Da die Genauigkeit der Bestimmungen des specifischen Gewichts wesentlich davon abhängt, ein wie grofses Volum der untersuchten festen Substanz bei dem Versuch angewendet wurde, so gebe ich auch dieses Volum an.

Kupfer; käuflicher Kupferdraht; alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Die angewendete Menge betrug etwa 6,2 Cubikcentimer.

Erste Versuchsreihe; P = 55,8644.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,1	75,1107	25,5005	8,93230	8,92836
2)	99 ,35	74,3497	24,5134	9,26733	8,86978

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus 1) und 2) 0,0000563.

Zweite Versuchsreihe; P = 57,0137.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,1	76,1324	25,5005	8,93380	8,92983
2)	13 ,4	76,1300	25,4997	8,93156	8,92726
3)	13 ,8	76,1299	25,4987	8,93282	8,92808
4)	13 ,8	76,1295	25,4987	8,93226	8,92752
5)	99 ,32	75,3742	24,5139	9,26540	8,88813
6)	99 ,33	75,3756	24,5138	9,26766	8,89028
7)	99 ,33	75,3762	24,5138	9,26856	8,89109

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	5)	0,0000545
„	1)	„	6)	0,0000517
„	1)	„	7)	0,0000506
„	2)	„	5)	0,0000513
„	2)	„	6)	0,0000485
„	2)	„	7)	0,0000474
„	3)	„	5)	0,0000526
„	3)	„	6)	0,0000498
„	3)	„	7)	0,0000487
„	4)	„	5)	0,0000518
„	4)	„	6)	0,0000491
„	4)	„	7)	0,0000479
	Im Mittel			0,0000503

Dritte Versuchsreihe; P = 55,8625.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	11°,0	75,1139	25,5050	8,93286	8,93095
2)	11 ,2	75,1140	25,5046	8,93357	8,93149
3)	41 ,28	74,9749	25,3270	8,98891	8,91730
4)	41 ,35	74,9737	25,3263	8,98819	8,91633
5)	41 ,92	74,9701	25,3210	8,99065	8,91678

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	3)	0,0000506
„	1)	„	4)	0,0000542
„	1)	„	5)	0,0000514
„	2)	„	3)	0,0000529
„	2)	„	4)	0,0000564
„	2)	„	5)	0,0000537
	Im Mittel			0,0000532

Aus den Versuchen bei 13° und bei 99° ergab sich somit die cubische Ausdehnung für 1° 0,0000503, und daraus die lineare 0,0000168; aus den Versuchen bei 11° und bei 41 bis 42° die cubische Ausdehnung für 1° 0,0000532, die lineare 0,0000177. Diese Resultate schliefsen sich den früher gefundenen gut an. Dulong und Petit fanden die cubische Ausdehnung für 1° zwischen 0 und 100° 0,0000515; die lineare fanden:

Smeaton	0,0000170	Horner	0,0000171
Laplace u. Lavoisier	0,0000172	Daniell	0,0000172
Borda	0,0000178	Prinsep	0,0000169.

Blei; aus schwefelsaurem Bleioxyd reducirt, in Stangen gegossen. Das Blei war nach dem Kochen weifslich beschlagen, und das Wasser im Fläschchen durch weifse Flocken opalisirend; es macht diefs die Bestimmungen etwas unsicher. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Das Volum des angewendeten Bleis betrug nur 4,7 bis 5,1 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 53,3212.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,6	74,1162	25,4992	11,33481	11,32908
2)	14 ,4	74,1146	25,4970	11,33625	11,32932
3)	99 ,43	73,2836	24,5120	11,71998	11,24181
4)	99 ,45	73,2844	24,5117	11,72280	11,24436

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1) und 3)		0,0000905
»	1) » 4)		0,0000878
»	2) » 3)		0,0000916
»	2) » 4)		0,0000889
	Im Mittel		0,0000897

Zweite Versuchsreihe; P = 57,9764.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,0	78,3577	25,4953	11,33680	11,32893
2)	15 ,3	78,3572	25,4943	11,33791	11,32952
3)	99 ,50	77,5410	24,5108	11,72140	11,24258
4)	99 ,52	77,5470	24,5104	11,73658	11,25697
5)	99 ,54	77,5440	24,5101	11,73018	11,25065

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1) und 3)		0,0000909
»	1) » 4)		0,0000756
»	1) » 5)		0,0000823
»	2) » 3)		0,0000918
»	2) » 4)		0,0000765
»	2) » 5)		0,0000833
	Im Mittel		0,0000834

Dritte Versuchsreihe; P = 57,7016.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	11°,0	78,1130	25,5050	11,32825	11,32584
2)	11 ,15	78,1126	25,5047	11,32803	11,32545
3)	11 ,2	78,1122	25,5046	11,32737	11,32473
4)	38 ,86	77,9773	25,3489	11,37380	11,29365
5)	43 ,19	77,9456	25,3090	11,39222	11,29290
6)	43 ,35	77,9441	25,3074	11,39244	11,29238

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0001021
„	1)	„	5)	0,0000906
„	1)	„	6)	0,0000914
„	2)	„	4)	0,0001016
„	2)	„	5)	0,0000901
„	2)	„	6)	0,0000909
„	3)	„	4)	0,0000993
„	3)	„	5)	0,0000881
„	3)	„	6)	0,0000889
	Im Mittel			0,0000937

Es ergab sich hiernach aus der Versuchsreihe

	1	2	3
zwischen	14° und 99°,4	15° und 99°,5	11° und 38 bis 43°
Die cubische Ausd. f. 1°	0,0000897	0,0000834	0,0000937
daraus die lineare „ „ „	0,0000299	0,0000278	0,0000312

Die lineare Ausdehnung des Bleis für 1° fanden :

Smeaton	0,0000287	Daniell	0,0000279
Laplace und Lavoisier	0,0000285	Prinsep	0,0000295
Horner	0,0000290		

welchen Resultaten die oben gefundenen sehr nahe kommen.

Zinn; aus Zinnoxyd reducirt, in Stangen gegossen. Für die erste Versuchsreihe mufste das Auskochen sehr oft wiederholt werden, weil bei längerem Verweilen in der Temperatur des siedenden Wassers sich mehrmals noch Dampfbläschen entwickelten. Alle Versuche sind mittelst des Fläschchens A angestellt. Die Menge des angewendeten Zinns betrug 7,1 bis 7,3 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 52,1099.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,85	70,4741	25,4926	7,31018	7,30417
2)	15 ,9	70,4741	25,4924	7,31039	7,30432
3)	99 ,05	69,7433	24,5186	7,56839	7,26171
4)	99 ,05	69,7450	24,5186	7,57026	7,26350
5)	99 ,11	69,7418	24,5176	7,56784	7,26086

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus 1) und 3) 0,0000703
„ 1) „ 4) 0,0000673
„ 1) „ 5) 0,0000716
„ 2) „ 3) 0,0000706
„ 2) „ 4) 0,0000675
„ 2) „ 5) 0,0000719

Im Mittel 0,0000699

Zweite Versuchsreihe; P = 53,5307.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,0	71,7082	25,5030	7,30736	7,30506
2)	12 ,25	71,7068	25,5024	7,30656	7,30406
3)	38 ,82	71,5903	25,3493	7,34324	7,29161
4)	40 ,98	71,5758	25,3298	7,34829	7,29060
5)	41 ,60	71,5706	25,3240	7,34889	7,28942

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 3) 0,0000689
„ 1) „ 4) 0,0000686
„ 1) „ 5) 0,0000726
„ 2) „ 3) 0,0000643
„ 2) „ 4) 0,0000643
„ 2) „ 5) 0,0000684

Im Mittel 0,0000679

Aus den Versuchen bei 16° und bei 99° ergab sich somit die cubische Ausdehnung für 1° 0,0000699 und daraus die lineare 0,0000233; aus den Versuchen bei 12° und bei 38 bis 42° die cubische Ausdehnung für 1° 0,0000679, die lineare 0,0000226. Auch diese Resultate nähern sich sehr den früher gefundenen. Die lineare Ausdehnung des Zinns für 1° fanden:

Laplace und Lavoisier	0,0000194	Horner	0,0000209
bis	0,0000217	Daniell	0,0000177
Guyton Morveau	0,0000216.		

Zink; gereinigtes, in Glasröhren zu Stangen geschmolzen. Versuche bei der Siedehitze des Wassers liefsen sich nicht anstellen, weil bei dieser Temperatur das Wasser zwar schwach, aber sehr deutlich, durch das Zink zersetzt wird. Die folgenden Resultate sind mittelst des Fläschchens A erhalten. Die angewendete Zinkmenge betrug etwa 6,7 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 47,7156.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,85	66,5236	25,4986	7,13174	7,12791
2)	13 ,95	66,5238	25,4983	7,13227	7,12835
3)	39 ,76	66,3981	25,3409	7,16623	7,11331
4)	40 ,27	66,3921	25,3363	7,16472	7,11042

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	3)	0,0000793
„	1)	„	4)	0,0000931
„	2)	„	3)	0,0000819
„	2)	„	4)	0,0000959
	Im Mittel			0,0000875

Zweite Versuchsreihe; P = 47,7177.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	11°,5	66,5287	25,5040	7,12949	7,12762
2)	11 ,65	66,5269	25,5037	7,12790	7,12591
3)	40 ,57	66,3895	25,3336	7,16288	7,10778
4)	41 ,95	66,3805	25,3208	7,16697	7,10800
5)	43 ,96	66,3639	25,3016	7,16877	7,10504

Die cubische Ausdehnung folgt :

aus	1)	und	3)	0,0000959
„	1)	„	4)	0,0000905
„	1)	„	5)	0,0000978
„	2)	„	3)	0,0000883
„	2)	„	4)	0,0000831
„	2)	„	5)	0,0000909
	Im Mittel			0,0000911

Aus den Versuchen bei 14° und 39 bis 40° ergab sich somit die cubische Ausdehnung für 1° = 0,0000875, und wenn man daraus geradezu auf die lineare schliefsen darf, die letztere = 0,0000292; aus den Versuchen bei 11°,5 und 40 bis 44° ergab sich die cubische Ausdehnung für 1° = 0,0000911, die lineare = 0,0000304. Mit diesen Bestimmungen der linearen Ausdehnung des Zinks stimmen die früher direct gefundenen Resultate überein, es fanden :

Smeaton	0,0000294	Horner	0,0000297
bis	0,0000311	Daniell	0,0000298
Guyton Morveau	0,0000305.		

Cadmium; in Glasröhren zu Stangen geschmolzen (das Cadmium dehnt sich bei dem Erstarren *nicht* aus). Auch das Cadmium zersetzt bei der Siedehitze des Wassers dasselbe schwach, aber hinlänglich, um die Versuche, die Dichtigkeit des Metalls bei dieser Temperatur in Wasser zu ermitteln, unmöglich zu machen. Die folgenden Resultate sind mittelst des Fläschchens A erhalten; die Menge des angewendeten Cadmiums betrug etwa 7,2 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 60,5309.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,4	78,8694	25,5021	8,44979	8,44675
2)	12 ,65	78,8699	25,5015	8,45109	8,44781
3)	12 ,85	78,8695	25,5010	8,45120	8,44772
4)	40 ,48	78,7370	25,3344	8,49163	8,42668
5)	41 ,28	78,7297	25,3270	8,49175	8,42410
6)	41 ,39	78,7286	25,3260	8,49163	8,42362

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1)	und	4)	0,0000848
» 1)	»	5)	0,0000931
» 1)	»	6)	0,0000947
» 2)	»	4)	0,0000901
» 2)	»	5)	0,0000983
» 2)	»	6)	0,0000999
» 3)	»	4)	0,0000904
» 3)	»	5)	0,0000986
» 3)	»	6)	0,0001003
Im Mittel			0,0000945

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,2	78,8689	25,5002	8,45144	8,44760
2)	13 ,3	78,8695	25,5000	8,45238	8,44844
3)	13 ,5	78,8685	25,4995	8,45179	8,44764
4)	41 ,60	78,7277	25,3240	8,49294	8,42422
5)	42 ,20	78,7245	25,3184	8,49580	8,42507
6)	42 ,82	78,7207	25,3125	8,49831	8,42546

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000926
„	1)	„	5)	0,0000922
„	1)	„	6)	0,0000887
„	2)	„	4)	0,0000965
„	2)	„	5)	0,0000960
„	2)	„	6)	0,0000924
„	3)	„	4)	0,0000937
„	3)	„	5)	0,0000933
„	3)	„	6)	0,0000898
	Im Mittel			0,0000928

Die beiden Versuchsreihen ergeben die cubische Ausdehnung des Cadmiums für 1° = 0,0000945 und 0,0000928, im Mittel 0,000094; die lineare folgt daraus = 0,0000314. Es ist mir nicht bekannt, dafs die Ausdehnung des Cadmiums noch auf andere Weise bestimmt worden sey.

Wismuth; durch Schmelzen mit Salpeter gereinigt; in Glasröhren zu Stangen geschmolzen. Ich habe nur Eine Versuchsreihe, mittelst des Fläschchens A, angestellt; die Menge des angewendeten Wismuths betrug etwa 6,1 Cubikcentimeter. P = 60,2606.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,3	79,6176	25,5023	9,78341	9,78001
2)	12 ,5	79,6160	25,5018	9,78166	9,77803
3)	12 ,6	79,6169	25,5016	9,78341	9,77968
4)	40 ,00	79,4909	25,3388	9,84235	9,76878
5)	40 ,30	79,4883	25,3360	9,84267	9,76797
6)	41 ,30	79,4815	25,3268	9,84654	9,76801

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000415
„	1)	„	5)	0,0000440
„	1)	„	6)	0,0000423
„	2)	„	4)	0,0000344
„	2)	„	5)	0,0000371
„	2)	„	6)	0,0000356
„	3)	„	4)	0,0000407
„	3)	„	5)	0,0000432
„	3)	„	6)	0,0000416
	Im Mittel			0,0000400

Die cubische Ausdehnung des Wismuths für 1° wäre hiernach 0,0000400, und die lineare, wenn man gleichförmige Ausdehnung nach allen Seiten für eine Wismuthstange voraussetzen kann, 0,0000133. Letzterer Werth stimmt sehr genau mit der einzigen früheren Angabe über die Ausdehnung des Wismuths, welche ich kenne; Smeaton fand die lineare Ausdehnung desselben für 1° 0,0000139.

Antimon; nach Liebig's Methode gereinigt; in Stücken. Die Versuche sind mittelst des Fläschchens A angestellt. Die Menge des angewendeten Antimons betrug etwa 8,3 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 55,8911.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	11°,7	73,0788	25,5036	6,72099	6,71908
2)	11 ,95	73,0780	25,5031	6,72085	6,71868
3)	41 ,07	72,9592	25,3290	6,76574	6,71239
4)	41 ,07	72,9587	25,3290	6,76533	6,71198
5)	41 ,92	72,9534	25,3210	6,76754	6,71194

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	3)	0,0000338
„	1)	„	4)	0,0000360
„	1)	„	5)	0,0000352
„	2)	„	3)	0,0000322
„	2)	„	4)	0,0000343
„	2)	„	5)	0,0000334
	Im Mittel			0,0000341

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,5	73,0756	25,5018	6,71986	6,71737
2)	12 ,7	73,0756	25,5014	6,72018	6,71754
3)	41 ,74	72,9536	25,3227	6,76631	6,71119
4)	42 ,15	72,9506	25,3169	6,76713	6,71092
5)	43 ,23	72,9441	25,3086	6,77008	6,71095

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	3)	0,0000315
„	1)	„	4)	0,0000324
„	1)	„	5)	0,0000312
„	2)	„	3)	0,0000326
„	2)	„	4)	0,0000335
„	2)	„	5)	0,0000322
	Im Mittel			0,0000322

Die cubische Ausdehnung des Antimons für 1° ist nach diesen beiden Versuchsreihen 0,0000341 und 0,0000322, im Mittel 0,000033. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung des Antimons bekannt.

Schwefel; Bruchstücke durchsichtiger Krystalle von Girgenti. Die Versuche sind mittelst des Fläschchens B angestellt. Die Menge des angewendeten Schwefels betrug etwa 12 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 24,8150.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,2	36,3829	23,5554	2,07007	2,06886
2)	14 ,5	36,3841	23,5546	2,07042	2,06912
3)	14 ,6	36,3832	23,5543	2,07031	2,06899
4)	46 ,08	36,2260	23,3549	2,07763	2,05707
5)	46 ,20	36,2255	23,3537	2,07775	2,05708
6)	46 ,27	36,2260	23,3531	2,07794	2,05721

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 4) 0,0001799
„ 1) „ 5) 0,0001790
„ 1) „ 6) 0,0001766
„ 2) „ 4) 0,0001856
„ 2) „ 5) 0,0001846
„ 2) „ 6) 0,0001823
„ 3) „ 4) 0,0001841
„ 3) „ 5) 0,0001832
„ 3) „ 6) 0,0001808

Im Mittel 0,0001818

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,2	36,3813	23,5527	2,07026	2,06876
2)	15 ,5	36,3805	23,5518	2,07028	2,06869
3)	15 ,65	36,3799	23,5513	2,07026	2,06862
4)	44 ,27	36,2374	23,3715	2,07673	2,05771
5)	45 ,91	36,2275	23,3564	2,07763	2,05722
6)	46 ,31	36,2253	23,3527	2,07789	2,05713

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1)	und	4)	0,0001847
„ 1)	„	5)	0,0001827
„ 1)	„	6)	0,0001818
„ 2)	„	4)	0,0001853
„ 2)	„	5)	0,0001833
„ 2)	„	6)	0,0001824
„ 3)	„	4)	0,0001852
„ 3)	„	5)	0,0001832
„ 3)	„	6)	0,0001823
Im Mittel			0,0001834

Die cubische Ausdehnung des gerade-rhombisch krystallisirten Schwefels für 1° (zwischen 14 und 46°) folgt aus diesen beiden Versuchsreihen 0,0001818 und 0,0001834, im Mittel 0,000183. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung des festen Schwefels bekannt.

Bleiglanz vom Harz; Spaltungsstücke. Etwa 9,4 Cubikcentimeter wurden angewendet.

Erste Versuchsreihe; Fläschchen A; P = 70,6520.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,0	86,7148	25,4982	7,48797	7,48381
2)	14 ,25	86,7143	25,4975	7,48813	7,48371
3)	14 ,5	86,7138	25,4967	7,48837	7,48368
4)	46 ,76	86,5614	25,2737	7,54483	7,46800
5)	47 ,73	86,5543	25,2638	7,54708	7,46715
6)	48 ,35	86,5496	25,2573	7,54853	7,46662

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1)	und	4)	0,0000646
„ 1)	„	5)	0,0000661
„ 1)	„	6)	0,0000670
„ 2)	„	4)	0,0000647
„ 2)	„	5)	0,0000662
„ 2)	„	6)	0,0000671
„ 3)	„	4)	0,0000651
„ 3)	„	5)	0,0000666
„ 3)	„	6)	0,0000675
Im Mittel			0,0000661

Zweite Versuchsreihe; gleichfalls Fläschchen A; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,05	86,7142	25,4951	7,48996	7,48470
2)	15 ,3	86,7140	25,4943	7,49043	7,48489
3)	15 ,5	86,7138	25,4937	7,49075	7,48498
4)	44 ,45	86,5783	25,2968	7,53983	7,47026
5)	46 ,26	86,5651	25,2788	7,54370	7,46847
6)	46 ,65	86,5637	25,2748	7,54579	7,46930

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 4) 0,0000657
» 1) » 5) 0,0000696
» 1) » 6) 0,0000652
» 2) » 4) 0,0000672
» 2) » 5) 0,0000710
» 2) » 6) 0,0000666
» 3) » 4) 0,0000680
» 3) » 5) 0,0000719
» 3) » 6) 0,0000674
Im Mittel 0,0000681

Dritte Versuchsreihe; Fläschchen B; P = 70,9956.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,65	85,0733	23,5513	7,49405	7,48811
2)	15 ,75	85,0729	23,5510	7,49397	7,48792
3)	45 ,32	84,9484	23,3619	7,54542	7,47311
4)	45 ,86	84,9437	23,3569	7,54566	7,47167

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 3) 0,0000676
» 1) » 4) 0,0000727
» 2) » 3) 0,0000670
» 2) » 4) 0,0000723
Im Mittel 0,0000699

Die drei Versuchsreihen ergeben also die cubische Ausdehnung des Bleiglanzes für 1° 0,0000661; 0,0000681; 0,0000699, im Mittel 0,000068. Joule und Playfair's Angabe, wonach die cubische Ausdehnung des Schwefelbleis für 1° 0,000105 seyn soll, erscheint hiernach viel zu grofs (ihr Resultat hinsichtlich des specifischen Gewichts desselben, 6,92, ist übrigens auch bedeutend zu klein).

Zinkblende; eine schwarze Varietät aus Böhmen. Die Resultate wurden mittelst des Fläschchens B erhalten; die angewendete Menge betrug etwa 9,8 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 38,8342.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,0	52,5907	23,5533	3,96397	3,96121
2)	15 ,1	52,5911	23,5530	3,96425	3,96144
3)	15 ,25	52,5911	23,5526	3,96441	3,96151
4)	45 ,11	52,4722	23,3639	3,99286	3,95495
5)	45 ,21	52,4749	23,3629	3,99438	3,95629
6)	46 ,65	52,4668	23,3496	3,99652	3,95601

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000526
»	1)	»	5)	0,0000412
»	1)	»	6)	0,0000415
»	2)	»	4)	0,0000547
»	2)	»	5)	0,0000432
»	2)	»	6)	0,0000435
»	3)	»	4)	0,0000556
»	3)	»	5)	0,0000441
»	3)	»	6)	0,0000443
	Im Mittel			0,0000467

Zweite Versuchsreihe; P wie in der vorhergehenden; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,5	52,5926	23,5518	3,96534	3,96229
2)	15 ,75	52,5927	23,5510	3,96571	3,96254
3)	16 ,0	52,5922	23,5503	3,96579	3,96244
4)	44 ,62	52,4834	23,3684	3,99562	3,95847
5)	44 ,91	52,4808	23,3657	3,99566	3,95804
6)	45 ,34	52,4798	23,3618	3,99664	3,95831

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000331
»	1)	»	5)	0,0000365
»	1)	»	6)	0,0000337
»	2)	»	4)	0,0000353
»	2)	»	5)	0,0000367
»	2)	»	6)	0,0000358
»	3)	»	4)	0,0000350
»	3)	»	5)	0,0000384
»	3)	»	6)	0,0000355
	Im Mittel			0,0000358

Alle diese Versuche stimmen darin überein, dafs die Ausdehnung des Schwefelzinks (der Blende) viel kleiner ist als

die des Schwefels und als die des Zinks; aber die Resultate der ersten Versuchsreihe stimmen unter sich und mit denen der zweiten nicht gut überein. Die zweite Versuchsreihe, deren Resultate ich als die zuverlässigeren betrachte, giebt die cubische Ausdehnung der Zinkblende für 1° 0,000036. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung der Zinkblende bekannt.

Eisenkies von Dillenburg; Krystalle und krystallinische Stücke. Die angewendete Menge betrug etwa 10 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; Fläschchen A; P = 49,7830.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,3	65,2683	25,4943	4,97382	4,97015
2)	15 ,5	65,2684	25,4937	4,97417	4,97034
3)	15 ,7	65,2683	25,4931	4,97442	4,97044
4)	44 ,25	65,1484	25,2987	5,01173	4,96589
5)	45 ,46	65,1399	25,2868	5,01344	4,96511
6)	46 ,01	65,1368	25,2813	5,01466	4,96517

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000296
„	1)	„	5)	0,0000336
„	1)	„	6)	0,0000326
„	2)	„	4)	0,0000312
„	2)	„	5)	0,0000351
„	2)	„	6)	0,0000341
„	3)	„	4)	0,0000321
„	3)	„	5)	0,0000361
„	3)	„	6)	0,0000350
	Im Mittel			0,0000333

Zweite Versuchsreihe; gleichfalls Fläschchen A; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	16°,4	65,2657	25,4907	4,97432	4,96979
2)	16 ,55	65,2651	25,4902	4,97427	4,96962
3)	16 ,8	65,2646	25,4893	4,97447	4,96961
4)	45 ,43	65,1387	25,2871	5,01269	4,96442
5)	45 ,83	65,1375	25,2831	5,01410	4,96500
6)	46 ,28	65,1337	25,2786	5,01445	4,96440

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000372
„	1)	„	5)	0,0000328
„	1)	„	6)	0,0000363
„	2)	„	4)	0,0000363
„	2)	„	5)	0,0000318
„	2)	„	6)	0,0000354
„	3)	„	4)	0,0000365
„	3)	„	5)	0,0000320
„	3)	„	6)	0,0000356
		Im Mittel		0,0000349

Dritte Versuchsreihe; Fläschchen B; P = 49,2648.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,7	62,9384	23,5541	4,98606	4,98281
2)	15 ,0	62,9381	23,5533	4,98632	4,98285
3)	46 ,01	62,8202	23,3555	5,02697	4,97736
4)	46 ,74	62,8169	23,3487	5,02876	4,97760
5)	46 ,83	62,8159	23,3479	5,02866	4,97732

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	3)	0,0000349
„	1)	„	4)	0,0000326
„	1)	„	5)	0,0000344
„	2)	„	3)	0,0000356
„	2)	„	4)	0,0000332
„	2)	„	5)	0,0000349
		Im Mittel		0,0000343

Vierte Versuchsreihe; gleichfalls Fläschchen B; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	16°,0	62,9357	23,5503	4,98662	4,98240
2)	16 ,2	62,9354	23,5497	4,98677	4,98239
3)	44 ,91	62,8263	23,3657	5,02487	4,97756
4)	46 ,67	62,8167	23,3494	5,02830	4,97730
5)	46 ,75	62,8171	23,3486	5,02892	4,97774

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 3) 0,0000337
„ 1) „ 4) 0,0000335
„ 1) „ 5) 0,0000305
„ 2) „ 3) 0,0000338
„ 2) „ 4) 0,0000336
„ 2) „ 5) 0,0000306
Im Mittel 0,0000326

Es ergab also für die cubische Ausdehnung des Eisenkieses für 1° im Mittel:

die 1) Versuchsreihe 0,0000333
„ 2) „ 0,0000349
„ 3) „ 0,0000343
„ 4) „ 0,0000326

welche Resultate im Mittel 0,000034 geben.. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung des Eisenkieses bekannt.

Rutil; krystallinische Stücke aus Sachsen und Frankreich. Alle Versuche wurden mit dem Fläschchen A angestellt. Die angewendete Menge betrug etwa 12,2 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 53,8307.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,25	67,1555	25,4975	4,42225	4,41964
2)	14 ,4	67,1548	25,4970	4,42218	4,41947
3)	42 ,45	67,0591	25,3160	4,45338	4,41586
4)	44 ,20	67,0469	25,2992	4,45508	4,41442
5)	45 ,76	67,0406	25,2838	4,45844	4,41490

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 3) 0,0000303
„ 1) „ 4) 0,0000394
„ 1) „ 5) 0,0000341
„ 2) „ 3) 0,0000292
„ 2) „ 4) 0,0000384
„ 2) „ 5) 0,0000330
Im Mittel 0,0000341

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,7	67,1575	25,4962	4,42345	4,42056
2)	14 ,9	67,1578	25,4956	4,42377	4,42076
3)	44 ,38	67,0521	25,2975	4,45762	4,41662
4)	45 ,14	67,0480	25,2900	4,45888	4,41648
5)	45 ,75	67,0458	25,2839	4,46032	4,41678

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1) und 3)	0,0000301
„	1) „ 4)	0,0000304
„	1) „ 5)	0,0000275
„	2) „ 3)	0,0000319
„	2) „ 4)	0,0000321
„	2) „ 5)	0,0000292
	Im Mittel	0,0000302

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000341 und 0,0000302 geben die cubische Ausdehnung des Rutils für 1° im Mittel = 0,000032. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung desselben bekannt.

Zinnstein aus Sachsen; krystallinische Stücke. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Die angewendete Menge Zinnstein betrug etwa 9,4 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 64,1431.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,9	80,2533	25,4924	6,83668	6,83100
2)	16 ,05	80,2531	25,4919	6,83690	6,83105
3)	44 ,96	80,1294	25,2918	6,89303	6,82800
4)	45 ,30	80,1275	25,2884	6,89414	6,82813
5)	45 ,48	80,1260	25,2866	6,89437	6,82784

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1) und 3)	0,0000151
„	1) „ 4)	0,0000143
„	1) „ 5)	0,0000157
„	2) „ 3)	0,0000155
„	2) „ 4)	0,0000147
„	2) „ 5)	0,0000160
	Im Mittel	0,0000152

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	16°,3	80,2539	25,4911	6,83807	6,83195
2)	16 ,4	80,2535	25,4907	6,83807	6,83184
3)	45 ,20	80,1288	25,2894	6,89437	6,82864
4)	45 ,60	80,1263	25,2854	6,89548	6,82860
5)	45 ,91	80,1235	25,2823	6,89570	6,82794

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	3)	0,0000168
»	1)	»	4)	0,0000168
»	1)	»	5)	0,0000199
»	2)	»	3)	0,0000162
»	2)	»	4)	0,0000162
»	2)	»	5)	0,0000194
	Im Mittel			0,0000175

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000152 und 0,0000175, geben die cubische Ausdehnung des Zinnsteins für 1° im Mittel = 0,000016. Diefs stimmt sehr nahe mit Joule und Playfair's Resultat, welche hierfür bei Zinnoxyd 0,0000172 angeben.

Eisenglanz vom Gotthard; Krystalle und krystallinische Stücke. Die angewendete Menge betrug etwa 11,5 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; Fläschchen A; P = 58,6770.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,95	72,7192	25,5008	5,12078	5,11862
2)	13 ,1	72,7203	25,5004	5,12145	5,11919
3)	13 ,15	72,7204	25,5003	5,12154	5,11925
4)	44 ,82	72,5978	25,2932	5,15960	5,11121
5)	44 ,87	72,6012	25,2927	5,16137	5,11286
6)	45 ,83	72,5948	25,2831	5,16282	5,11226

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000454
»	1)	»	5)	0,0000353
»	1)	»	6)	0,0000378
»	2)	»	4)	0,0000492
»	2)	»	5)	0,0000390
»	2)	»	6)	0,0000414
»	3)	»	4)	0,0000496
»	3)	»	5)	0,0000394
»	3)	»	6)	0,0000418
	Im Mittel			0,0000421

Zweite Versuchsreihe; gleichfalls Fläschchen A; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,5	72,7218	25,4994	5,12257	5,12005
2)	13 ,65	72,7220	25,4991	5,12279	5,12022
3)	44 ,47	72,6075	25,2966	5,16246	5,11478
4)	44 ,61	72,6056	25,2952	5,16223	5,11426
5)	46 ,72	72,5924	25,2741	5,16582	5,11331

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus 1) und 3) 0,0000333
„ 1) „ 4) 0,0000364
„ 1) „ 5) 0,0000397
„ 2) „ 3) 0,0000345
„ 2) „ 4) 0,0000377
„ 2) „ 5) 0,0000409
Im Mittel 0,0000371

Dritte Versuchsreihe; Fläschchen B; P = 59,0365.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	16°,7	71,0696	23,5481	5,12692	5,12200
2)	16 ,9	71,0699	23,5474	5,12737	5,12227
3)	45 ,11	70,9695	23,3639	5,16464	5,11560
4)	46 ,33	70,9653	23,3525	5,16790	5,11621

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus 1) und 3) 0,0000440
„ 1) „ 4) 0,0000382
„ 2) „ 3) 0,0000462
„ 2) „ 4) 0,0000403
Im Mittel 0,0000422

Die Resultate stimmen nicht so nahe überein, als dieses bei den andern Substanzen meist der Fall ist. Die cubische Ausdehnung des Eisenglanzes für 1° ist

nach der 1) Versuchsreihe 0,0000421
„ „ 2) „ 0,0000371
„ „ 3) „ 0,0000422

woraus im Mittel, jedoch wenig sicher, 0,000040 folgt. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung des Eisenoxyds bekannt.

Magneteisen, meistens aus Tyrol, wenig aus Piemont; Krystalle. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen B angestellt. Die Menge des angewendeten Magneteisens betrug etwa 9,6 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 49,0422.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	17°,2	63,0121	23,5464	5,12110	5,11575
2)	17 ,55	63,0117	23,5452	5,12153	5,11587
3)	17 ,8	63,0110	23,5443	5,12163	5,11575
4)	45 ,29	62,9018	23,3622	5,16093	5,11153
5)	47 ,25	62,8912	23,3439	5,16511	5,11145
6)	50 ,41	62,8733	23,3133	5,17203	5,11130

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000294
„	1)	„	5)	0,0000280
„	1)	„	6)	0,0000262
„	2)	„	4)	0,0000306
„	2)	„	5)	0,0000291
„	2)	„	6)	0,0000272
„	3)	„	4)	0,0000300
„	3)	„	5)	0,0000286
„	3)	„	6)	0,0000267
	Im Mittel			0,0000284

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	18°,9	63,0098	23,5403	5,12313	5,11622
2)	19 ,1	63,0091	23,5395	5,12319	5,11607
3)	19 ,3	63,0085	23,5387	5,12329	5,11598
4)	45 ,85	62,8998	23,3570	5,16266	5,11206
5)	46 ,36	62,8964	23,3523	5,16337	5,11166
6)	47 ,04	62,8935	23,3459	5,16527	5,11208

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000302
„	1)	„	5)	0,0000325
„	1)	„	6)	0,0000288
„	2)	„	4)	0,0000293
„	2)	„	5)	0,0000317
„	2)	„	6)	0,0000280
„	3)	„	4)	0,0000289
„	3)	„	5)	0,0000312
„	3)	„	6)	0,0000275
	Im Mittel			0,0000298

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000284 und 0,0000298, geben die cubische Ausdehnung des Magnet-

eisens für 1° im Mittel = 0,000029. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung dieser Substanz bekannt.

Flufsspath aus dem Münsterthal in Baden; Spaltungsstücke. Alle Versuche wurden mit dem Fläschchen A angestellt. Die Menge des angewendeten Flufsspaths betrug etwa 12,9 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 40,9382.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,45	53,5168	25,4970	3,16898	3,16702
2)	14 ,7	53,5164	25,4962	3,16908	3,16701
3)	43 ,81	53,4083	25,3030	3,19010	3,16149
4)	43 ,85	53,4084	25,3026	3,19022	3,16156
5)	43 ,91	53,4064	25,3021	3,18985	3,16111

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	3)	0,0000596
„	1)	„	4)	0,0000588
„	1)	„	5)	0,0000634
„	2)	„	3)	0,0000600
„	2)	„	4)	0,0000592
„	2)	„	5)	0,0000639
	Im Mittel			0,0000608

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	16°,0	53,5143	25,4921	3,16953	3,16689
2)	16 ,2	53,5158	25,4914	3,17011	3,16733
3)	16 ,4	53,5153	25,4907	3,17016	3,16727
4)	44 ,58	53,4043	25,2955	3,19097	3,16135
5)	45 ,30	53,4007	25,2884	3,19184	3,16128
6)	46 ,58	53,3941	25,2755	3,19341	3,16113

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000613
„	1)	„	5)	0,0000606
„	1)	„	6)	0,0000596
„	2)	„	4)	0,0000666
„	2)	„	5)	0,0000658
„	2)	„	6)	0,0000645
„	3)	„	4)	0,0000664
„	3)	„	5)	0,0000656
„	3)	„	6)	0,0000643
	Im Mittel			0,0000639

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000608 und 0,0000639, geben die cubische Ausdehnung des Flufsspaths für 1° im Mittel = 0,000062. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung dieser Substanz bekannt.

Arragonit von Bilin; Stücke von Krystallen. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Bei dem Auskochen wurde das Wasser etwas kalkhaltig. Die Menge des angewendeten Arragonits betrug etwa 11,1 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 32,5032.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	9°,8	46,9282	25,5069	2,93300	2,93266
2)	10 ,15	46,9286	25,5064	2,93324	2,93284
3)	10 ,3	46,9283	25,5061	2,93324	2,93279
4)	40 ,50	46,8172	25,3342	2,94942	2,92681
5)	40 ,56	46,8177	25,3336	2,94971	2,92703
6)	43 ,10	46,8023	25,3098	2,95196	2,92633

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000653
„	1)	„	5)	0,0000627
„	1)	„	6)	0,0000651
„	2)	„	4)	0,0000679
„	2)	„	5)	0,0000652
„	2)	„	6)	0,0000674
„	3)	„	4)	0,0000677
„	3)	„	5)	0,0000650
„	3)	„	6)	0,0000673
	Im Mittel			0,0000660

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	10°,75	46,9277	25,5054	2,93326	2,93271
2)	10 ,8	46,9282	25,5053	2,93342	2,93285
3)	11 ,1	46,9279	25,5048	2,93347	2,93282
4)	41 ,30	46,8149	25,3268	2,95078	2,92725
5)	41 ,36	46,8139	25,3263	2,95065	2,92705
6)	41 ,60	46,8126	25,3240	2,95092	2,92704

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000610
"	1)	"	5)	0,0000631
"	1)	"	6)	0,0000627
"	2)	"	4)	0,0000627
"	2)	"	5)	0,0000648
"	2)	"	6)	0,0000644
"	3)	"	4)	0,0000630
"	3)	"	5)	0,0000651
"	3)	"	6)	0,0000648
	Im Mittel			0,0000635

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000660 und 0,0000635, geben die cubische Ausdehnung des Arragonits für 1° im Mittel 0,000065. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung dieser Substanz bekannt.

Kalkspath von Auerbach an der Bergstrafse; Spaltungsstücke. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Bei dem Auskochen wurde das Wasser etwas kalkhaltig. Die Menge des angewendeten Kalkspaths betrug etwa 11,8 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 31,8973.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	11°,35	45,6273	25,5043	2,70906	2,70839
2)	11°,5	45,6283	25,5040	2,70936	2,70865
3)	40 ,52	45,5398	25,3340	2,72825	2,70731
4)	41 ,30	45,5359	25,3268	2,72902	2,70704

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	3)	0,0000137
"	1)	"	4)	0,0000166
"	2)	"	3)	0,0000170
"	2)	"	4)	0,0000193
	Im Mittel			0,0000167

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	11°,65	45,6279	25,5037	2,70934	2,70858
2)	11 ,9	45,6283	25,5032	2,70954	2,70872
3)	12 ,15	45,6282	25,5027	2,70964	2,70874
4)	40 ,35	45,5406	25,3356	2,72806	2,70730
5)	40 ,56	45,5392	25,3336	2,72820	2,70722
6)	41 ,02	45,5371	25,3294	2,72869	2,70723

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000164
„	1)	„	5)	0,0000174
„	1)	„	6)	0,0000170
„	2)	„	4)	0,0000184
„	2)	„	5)	0,0000193
„	2)	„	6)	0,0000189
„	3)	„	4)	0,0000189
„	3)	„	5)	0,0000198
„	3)	„	6)	0,0000194
	Im Mittel			0,0000184

Dritte Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	9°,2	45,6297	25,5076	2,70885	2,70868
2)	9 ,3	45,6297	25,5075	2,70888	2,70868
3)	9 ,4	45,6295	25,5074	2,70885	2,70864
4)	40 ,61	45,5385	25,3332	2,72813	2,70710
5)	40 ,82	45,5382	25,3313	2,72850	2,70725
6)	41 ,58	45,5341	25,3242	2,72920	2,70714

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000186
„	1)	„	5)	0,0000167
„	1)	„	6)	0,0000176
„	2)	„	4)	0,0000187
„	2)	„	5)	0,0000168
„	2)	„	6)	0,0000177
„	3)	„	4)	0,0000182
„	3)	„	5)	0,0000164
„	3)	„	6)	0,0000172
	Im Mittel			0,0000175

Die mittleren Resultate dieser drei Versuchsreihen, 0,0000167, 0,0000184, 0,0000175, geben die cubische Ausdehnung des Kalkspaths für 1° im Mittel zu 0,000018. Dulong und Mitscherlich fanden dieselbe nach der S. 3 angegebenen Methode 0,0000196; Mitscherlich *) bestimmte dieselbe durch Messung, wie die verschiedenen Lineardimensionen des Kalk-

*) Pogg. Ann. X, 149.

spaths durch Erwärmung sich ändern, zu 0,0000174. Diesen Resultaten schliefst sich das oben gefundene sehr gut an.

Bitterspath aus dem Zillerthal *); Spaltungsstücke. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Die Menge des angewendeten Bitterspaths betrug etwa 11,8 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 33,9053.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,0	47,6463	25,5007	2,88318	2,88194
2)	13 ,2	47,6460	25,5002	2,88323	2,88192
3)	13 ,4	47,6459	25,4997	2,88332	2,88194
4)	41 ,30	47,5502	25,3268	2,90238	2,87923
5)	42 ,29	47,5439	25,3175	2,90312	2,87935
6)	42 ,54	47,5429	25,3152	2,90345	2,87938

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000338
„	1)	„	5)	0,0000357
„	1)	„	6)	0,0000360
„	2)	„	4)	0,0000332
„	2)	„	5)	0,0000367
„	2)	„	6)	0,0000360
„	3)	„	4)	0,0000337
„	3)	„	5)	0,0000372
„	3)	„	6)	0,0000365
	Im Mittel			0,0000355

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,45	47,6470	25,4996	2,88362	2,88222
2)	13 ,35	47,6463	25,4993	2,88352	2,88208
3)	13 ,7	47,6466	[illegible]	[illegible]	[illegible]
4)	41 ,14	47,5513	25,3288	2,90226	2,87932
5)	41 ,51	47,5497	25,3249	2,90273	2,87935
6)	43 ,06	47,5432	25,3121	2,90429	2,87935

*) Die Analyse dieses Bitterspaths ergab:

54,3	kohlens. Kalk
42,2	kohlens. Magnesia
3,7	kohlens. Eisenoxydul mit etwas kohlens. Manganoxydul
100,2.	

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000364
„	1)	„	5)	0,0000356
„	1)	„	6)	0,0000338
„	2)	„	4)	0,0000348
„	2)	„	5)	0,0000341
„	2)	„	6)	0,0000323
„	3)	„	4)	0,0000368
„	3)	„	5)	0,0000361
„	3)	„	6)	0,0000343
			Im Mittel	0,0000349

Die mittleren Resultate beider Versuchsreihen, 0,0000355 und 0,0000349, geben die cubische Ausdehnung des Bitterspaths für 1° im Mittel = 0,000035. Von sonstigen Bestimmungen der Ausdehnung des Bitterspaths kenne ich nur Mitscherlich's *) Angabe, er habe nach der Dulong-Petit'schen Methode die Ausdehnung des Bitterspaths von der des Kalkspaths nur wenig verschieden gefunden. Damit stimmen die obigen Resultate nicht überein.

Eisenspath von Bieber in Kurhessen **); Spaltungsstücke. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Die angewendete Menge Eisenspath betrug etwa 11,2 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 42,1529.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,65	56,4693	25,4963	3,77042	3,76799
2)	14 ,9	56,4698	25,4956	3,77082	3,76826
3)	15 ,05	56,4691	25,4951	3,77076	3,76811
4)	42 ,58	56,3639	25,3148	3,79626	3,76408
5)	44 ,76	56,3514	25,2968	3,79917	3,76363
6)	45 ,44	56,3461	25,2870	3,79968	3,76308

*) Pogg. Ann. X, 147.

**) Die Analyse dieses röthlichen Eisenspaths ergab:

0,7	in Salpetersalzsäure unlösliches
79,7	kohlens. Eisenoxydul
13,0	kohlens. Manganoxydul
0,9	kohlens. Kalk
6,6	kohlens. Magnesia
100,9.	

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000371
„	1)	„	5)	0,0000384
„	1)	„	6)	0,0000423
„	2)	„	4)	0,0000401
„	2)	„	5)	0,0000412
„	2)	„	6)	0,0000451
„	3)	„	4)	0,0000389
„	3)	„	5)	0,0000400
„	3)	„	6)	0,0000439
	Im	Mittel		0,0000408

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	15°,55	56,4700	25,4935	3,77160	3,76867
2)	15 ,9	56,4699	25,4924	3,77194	3,76880
3)	16 ,0	56,4693	25,4921	3,77184	3,76865
4)	43 ,35	56,3631	25,3074	3,79852	3,76515
5)	43 ,58	56,3615	25,3052	3,79872	3,76501
6)	44 ,58	56,3560	25,2955	3,80016	3,76490

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000336
„	1)	„	5)	0,0000347
„	1)	„	6)	0,0000345
„	2)	„	4)	0,0000353
„	2)	„	5)	0,0000365
„	2)	„	6)	0,0000362
„	3)	„	4)	0,0000339
„	3)	„	5)	0,0000351
„	3)	„	6)	0,0000349
	Im	Mittel		0,0000350

Dritte Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	14°,2	56,4734	25,4976	3,77136	3,76916
2)	14 ,25	56,4733	25,4975	3,77136	3,76914
3)	14 ,4	56,4733	25,4970	3,77153	3,76902
4)	42 ,74	56,3668	25,3138	3,79776	3,76533
5)	44 ,20	56,3590	25,2902	3,79992	3,76524
6)	45 ,22	56,3584	25,2802	3,80143	3,76516

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus	1)	und	4)	0,0000356
„	1)	„	5)	0,0000347
„	1)	„	6)	0,0000343
„	2)	„	4)	0,0000355
„	2)	„	5)	0,0000345
„	2)	„	6)	0,0000341
„	3)	„	4)	0,0000365
„	3)	„	5)	0,0000355
„	3)	„	6)	0,0000351
	Im Mittel			0,0000351

Die Einzelresultate der zweiten und der dritten Versuchsreihe stimmen unter sich viel besser, als diefs für die erste Versuchsreihe der Fall ist, und es erscheint angemessen, das definitive Resultat nur durch die zweite und die dritte Versuchsreihe bestimmen zu lassen. Hiernach ist die cubische Ausdehnung des Eisenspaths für 1° = 0,000035. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung dieser Substanz bekannt.

Schwerspath aus der Auvergne; Spaltungsstücke von einem grofsen Krystall. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Die angewendete Menge Schwerspath betrug etwa 12,2 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 54,5570.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,3	67,8570	25,5023	4,47104	4,46949
2)	12 ,45	67,8569	25,5020	4,47112	4,46948
3)	12 ,6	67,8571	25,5016	4,47134	4,46962
4)	40 ,70	67,7577	25,3324	4,49706	4,46224
5)	41 ,41	67,7536	25,3258	4,49799	4,46193
6)	42 ,47	67,7478	25,3158	4,49955	4,46160

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000571
„	1)	„	5)	0,0000582
„	1)	„	6)	0,0000586
„	2)	„	4)	0,0000574
„	2)	„	5)	0,0000585
„	2)	„	6)	0,0000588
„	3)	„	4)	0,0000589
„	3)	„	5)	0,0000599
„	3)	„	6)	0,0000602
	Im Mittel			0,0000586

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,8	67,8566	25,5012	4,47130	4,46948
2)	13 ,0	67,8565	25,5007	4,47145	4,46953
3)	13 ,15	67,8561	25,5003	4,47145	4,46944
4)	40 ,18	67,7607	25,3371	4,49643	4,46251
5)	40 ,31	67,7597	25,3359	4,49651	4,46236
6)	41 ,43	67,7543	25,3256	4,49832	4,46222

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000570
„	1)	„	5)	0,0000581
„	1)	„	6)	0,0000568
„	2)	„	4)	0,0000578
„	2)	„	5)	0,0000589
„	2)	„	6)	0,0000576
„	3)	„	4)	0,0000575
„	3)	„	5)	0,0000585
„	3)	„	6)	0,0000572
	Im Mittel			0,0000577

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000586 und 0,0000577, geben die cubische Ausdehnung des Schwerspaths für 1° im Mittel = 0,0000580. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung dieser Substanz bekannt.

Cölestin von Dornburg bei Jena; Krystalle. Alle Versuche sind mit dem Fläschchen A angestellt. Die angewendete Menge Cölestin beträgt etwa 9,5 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 37,4786.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	11°,85	53,5226	25,5033	3,96209	3,96091
2)	12 ,05	53,[illegible]	25,5029	3,96238	3,96112
3)	12 ,15	53,[illegible]	25,5027	3,96255	3,96124
4)	42 ,42	53,[illegible]	25,3163	3,98764	3,95409
5)	43 ,48	53,[illegible]	25,3062	3,98840	3,95316
6)	44 ,91	53,[illegible]	25,2923	3,99018	3,95262

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 4) 0,0000564
» 1) » 5) 0,0000619
» 1) » 6) 0,0000624
» 2) » 4) 0,0000565
» 2) » 5) 0,0000640
» 2) » 6) 0,0000654
» 3) » 4) 0,0000598
» 3) » 5) 0,0000652
» 3) » 6) 0,0000666

Im Mittel 0,0000624

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	12°,55	53,5236	25,5018	3,96314	3,96164
2)	12 ,75	53,5233	25,5013	3,96322	3,96164
3)	12 ,9	53,5231	25,5009	3,96331	3,96165
4)	44 ,10	53,3864	25,3002	3,99031	3,95406
5)	44 ,45	53,3854	25,2968	3,99133	3,95450
6)	45 ,45	53,3780	25,2869	3,99239	3,95392

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt :

aus 1) und 4) 0,0000608
» 1) » 5) 0,0000566
» 1) » 6) 0,0000594
» 2) » 4) 0,0000611
» 2) » 5) 0,0000569
» 2) » 6) 0,0000597
» 3) » 4) 0,0000615
» 3) » 5) 0,0000573
» 3) » 6) 0,0000600

Im Mittel 0,0000593

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000624 und 0,0000593, geben die cubische Ausdehnung des Cölestins für 1° im Mittel = 0,000061. Es ist mir keine andere Bestimmung der Ausdehnung dieser Substanz bekannt.

Glas; Röhren von weichem französischem Glase. Ich habe nur Eine Versuchsreihe angestellt, mit dem Fläschchen A. P = 20,9967; das Volum des angewendeten Glases betrug etwa 8,5 Cubikcentimeter.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	16°,55	37,9470	25,4902	2,45866	2,45636
2)	18 ,0	37,9444	25,4849	2,45944	2,45653
3)	18 ,15	37,9429	25,4843	2,45918	2,45620
4)	99 ,28	37,2940	24,5146	2,55518	2,45122
5)	99 ,34	37,2934	24,5136	2,55531	2,45122
6)	99 ,35	37,2925	24,5134	2,55509	2,45100

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 4) 0,0000254
„ 1) „ 5) 0,0000253
„ 1) „ 6) 0,0000264
„ 2) „ 4) 0,0000267
„ 2) „ 5) 0,0000266
„ 2) „ 6) 0,0000278
„ 3) „ 4) 0,0000251
„ 3) „ 5) 0,0000250
„ 3) „ 6) 0,0000261
Im Mittel 0,0000260

Dieses Resultat stimmt mit den zahlreichen Bestimmungen für weiches französisches Glas, wonach die Ausdehnung desselben für 1° 0,000023 bis 0,000027 ist, überein.

Orthoklas von Aschaffenburg; Spaltungsstücke. Alle Versuche wurden mit dem Fläschchen A angestellt. Die Menge des angewendeten Orthoklases betrug etwa 11 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 28,1871.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,4	42,6885	25,4997	2,56286	2,56163
2)	13 ,55	42,6886	25,4993	2,56298	2,56170
3)	44 ,90	42,5718	25,2924	2,58415	2,55983
4)	46 ,85	42,5569*	25,2728	2,58526*	2,55884*
5)	46 ,99	42,5581	25,2714	2,58588	2,55930

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus 1) und 3) 0,0000223
„ 1) „ 4) 0,0000326*
„ 1) „ 5) 0,0000271
„ 2) „ 3) 0,0000233
„ 2) „ 4) 0,0000336*
„ 2) „ 5) 0,0000281
Im Mittel 0,0000252

Die Beobachtung 4) und die aus ihr sich ableitenden Resultate sind offenbar fehlerhaft; ich habe sie bei Berechnung des Mittelwerths ausgeschlossen.

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	13°,2	42,6923	25,5002	2,56363	2,56247
2)	13 ,4	42,6918	25,4997	2,56363	2,56240
3)	44 ,52	42,5755	25,2961	2,58415	2,56023
4)	44 ,54	42,5766	25,2959	2,58446	2,56051
5)	45 ,27	42,5714	25,2887	2,58493	2,56021

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	3)	0,0000279
„	1)	„	4)	0,0000243
„	1)	„	5)	0,0000275
„	2)	„	3)	0,0000272
„	2)	„	4)	0,0000237
„	2)	„	5)	0,0000268
	Im Mittel			0,0000262

Die mittleren Resultate der beiden Versuchsreihen, 0,0000252 und 0,0000262, geben die cubische Ausdehnung des Orthoklases für 1° im Mittel = 0,000026, so grofs als die des weichen (Natron-) Glases. Eine andere Bestimmung der Ausdehnung des Orthoklases ist mir nicht bekannt, mit Ausnahme einer unten mitzutheilenden, nach der Dulong-Petit'schen Methode ausgeführten.

Quarz; Bergkrystall von der Grimsel. Die Versuche sind mit dem Fläschchen B angestellt; die Menge des angewendeten Quarzes betrug etwa 10,1 Cubikcentimeter.

Erste Versuchsreihe; P = 26,8730.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	18°,2	40,2750	23,5429	2,64996	2,64673
2)	18 ,4	40,2745	23,5421	2,65004	2,64671
3)	18 ,5	40,2751	23,5417	2,65030	2,64692
4)	47 ,30	40,1561	23,3435	2,67117	2,64336
5)	48 ,03	40,1519	23,3365	2,67191	2,64328
6)	48 ,73	40,1496	23,3297	2,67311	2,64368

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000438
„	1)	„	5)	0,0000438
„	1)	„	6)	0,0000378
„	2)	„	4)	0,0000438
„	2)	„	5)	0,0000439
„	2)	„	6)	0,0000379
„	3)	„	4)	0,0000467
„	3)	„	5)	0,0000467
„	3)	„	6)	0,0000406
	Im Mittel			0,0000428

Zweite Versuchsreihe; P wie vorher; nochmals ausgekocht.

Nr.	t	S	W	D_t	D_0
1)	18°,5	40,2746	23,5417	2,65017	2,64679
2)	18,65	40,2745	23,5412	2,65028	2,64686
3)	18,85	40,2743	23,5405	2,65041	2,64685
4)	46,81	40,1596	23,3481	2,67087	2,64369
5)	47,18	40,1575	23,3446	2,67125	2,64358
6)	48,54	40,1507	23,3316	2,67289	2,64369

Die cubische Ausdehnung für 1° folgt:

aus	1)	und	4)	0,0000423
„	1)	„	5)	0,0000424
„	1)	„	6)	0,0000392
„	2)	„	4)	0,0000430
„	2)	„	5)	0,0000430
„	2)	„	6)	0,0000398
„	3)	„	4)	0,0000437
„	3)	„	5)	0,0000438
„	3)	„	6)	0,0000405
		Im Mittel		0,0000420

Die mittleren Resultate dieser beiden Versuchsreihen, 0,0000428 und 0,0000420, geben die cubische Ausdehnung des Quarzes für 1° im Mittel = 0,000042. Eine frühere Bestimmung der Ausdehnung dieser Substanz ist mir nicht bekannt; Bestimmungen über die Ausdehnung derselben nach der Dulong-Petit'schen Methode werde ich in dem Folgenden mittheilen.

Der Quarz war die letzte Substanz, über deren Ausdehnung ich Versuche angestellt hatte. Als ich die Berechnung dieser Versuche vollendet hatte und sah, dafs nach ihnen der Quarz sich so stark durch die Wärme ausdehne, stärker als das Eisen z. B., mufste ich sehr mifstrauisch gegen dieses Resultat werden und überhaupt gegen die oben angewendete Methode, die Ausdehnung zu bestimmen. In der That steht ein solches Resultat mit den gewöhnlich gehegten Ansichten, wonach die Ausdehnung bei Körpern von grofser Härte und

sehr hohem Schmelzpunkt im Allgemeinen geringer seyn soll, in dem entschiedensten Widerspruch.

Zur Entscheidung, ob die oben mitgetheilten Resultate ganz unzuverlässig seyen, oder ob dem Quarz wirklich ein so grofses Ausdehnungsvermögen zukomme, habe ich dasselbe noch nach der Dulong-Petit'schen Methode, mittelst Quecksilber, bestimmt. Um für die Art und Weise, wie ich hierbei verfuhr, eine Controlle zu haben, bestimmte ich ebenso auch die Ausdehnung des Eisens. Das letztere findet sich unter den im Vorhergehenden besprochenen Substanzen nicht, weil es in Wasser von höherer Temperatur Gas entwickelt, so dafs man für diese sein specifisches Gewicht nicht bestimmen kann.

Die Versuche zur Ermittlung der Ausdehnung fester Körper mittelst Quecksilber führte ich in folgender Weise aus. Eine Glasröhre wurde an einem Ende zugeschmolzen und halbkugelförmig ausgeblasen, gewogen (das Gewicht sey P_1), mit der zu untersuchenden festen Substanz theilweise gefüllt, gewogen (P_2), die Glasröhre über der festen Substanz in ein feines Röhrchen ausgezogen und dieses umgebogen, und nun wieder gewogen (P_3). Die Glasröhre wurde nun auf einem Drahtgeflecht in eine geneigte Lage gebracht, so dafs der umgebogene Theil des feinen Röhrchens in ein Gefäfs mit Quecksilber tauchte, die Glasröhre mit Quecksilber gefüllt und durch starkes und anhaltendes Auskochen alle Luft ausgetrieben (von der in der Röhre befindlichen festen Substanz sieht man nach dem Auskochen gar Nichts mehr; das Quecksilber zieht sich zwischen alle Berührungsstellen der festen Substanz mit dem Glase). Nach dem Abkühlen wurde noch so viel Quecksilber aus der Glasröhre ausgetrieben, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur etwas unter der Umbiegung des feinen Röhrchens stand, das Gewicht (P_4) bestimmt, der umgebogene Theil des feinen Röhrchens über dem Quecksilber und unter der Umbiegung abgeschnitten, und die Glasröhre wieder gewogen (P_5), welche

jetzt in ein gerades, sehr feines Röhrchen endigte. Diese fünf Wägungen geben für den Apparat in der letzteren Form, wieviel das Glas desselben und wieviel die darin enthaltene feste Substanz wiegt, deren Ausdehnung ermittelt werden soll. Das Gewicht der Substanz ist $P = \mathfrak{P}_2 - \mathfrak{P}_1$; das Gewicht des Glases ist $= \mathfrak{P}_3 - P - (\mathfrak{P}_4 - \mathfrak{P}_5)$. Nun wurde ermittelt, wieviel Quecksilber noch in dem Glas bis zu einem Strich an dem feinen Röhrchen bei einer niederen und bei einer höheren Temperatur erhalten war; seyen diese Gewichte des Quecksilbers bei t^0 und $t_1{}^0$ Q und Q_1. Für die Bestimmungen bei höherer Temperatur befand sich die Glasröhre in einem Strom von Dampf aus stark siedendem Wasser, für die Bestimmungen bei niederer Temperatur in einem grofsen mit Wasser gefüllten Gefäfse.

Ist p das specifische Gewicht der festen Substanz bei der niederen Temperatur t^0, q das specifische Gewicht des Quecksilbers bei t^0, q_1 das bei $t_1{}^0$, so ist das Volum der festen Substanz bei $t^0 = \mathfrak{V} = \frac{P}{p}$, das des Quecksilbers bei $t^0 = \frac{Q}{q}$, die Räumlichkeit des Glases bis zum Strich bei $t^0 = G = \mathfrak{V} + \frac{Q}{q}$. Bei der höheren Temperatur $t_1{}^0$ ist die Räumlichkeit des Glases $G_1 = G \times [1 + (t_1 - t)\,g]$, wenn g die cubische Ausdehnung des Glases für 1^0 bedeutet. Das Volum der festen Substanz bei $t_1{}^0$ ist $= \mathfrak{V}_1 = G_1 - \frac{Q_1}{q_1}$, und die cubische Ausdehnung der festen Substanz für 1^0 ergiebt sich $= \frac{1}{t_1 - t}\left(\frac{\mathfrak{V}_1}{\mathfrak{V}} - 1\right)$.

Das specifische Gewicht des Quecksilbers, welches mir zu diesen Versuchen diente, hatte ich schon früher bestimmt *); das des Quecksilbers bei 0^0 fand ich, gegen das des Wassers

*) Pogg. Ann. LXXII, 18.

von 4° als Einheit, = 13,595. Regnault *) hatte für reines Quecksilber diese Gröfse = 13,596 gefunden. Das specifische Gewicht des Quecksilbers bei t° setze ich, nach Regnault's Bestimmung der Ausdehnung desselben zwischen 0 und 100°,

$= \frac{13,595}{1 + t \cdot 0,00018153}$; dafs die Ausdehnung des Quecksilbers schon zwischen 0° und 100° der Temperaturzunahme nicht ganz genau proportional ist, kann hier vernachlässigt werden.

Von grofsem Einflufs ist bei dieser Methode, die Ausdehnung zu bestimmen, die genaue Kenntnifs der Ausdehnung des angewendeten Glases. Das zu den folgenden Versuchen verwendete war hartes, schwer schmelzbares Kaliglas. Ein aus dieser Glasröhre bereitetes, mit Quecksilber gefülltes und gut ausgekochtes, in eine feine Röhre endendes Fläschchen fafste bis zu einem an der letzteren befindlichen Strich bei 15°,55 73,2210 Grm. Quecksilber, bei 99°,72 72,2464. Setzt man die Gewichtsänderung der Temperaturänderung proportional, so findet man für 0° 73,4011, für 100° 72,2432, und daraus, mit Zugrundelegung von Regnault's Bestimmung der wahren Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100°, die Ausdehnung des Glases von 0 bis 100° = 0,002091. Diese Glasausdehnung, 0,00002091 für 1°, ist in den folgenden Rechnungen angenommen **).

*) Ann. chim. phys. [3] XIV, 236.

**) Dieses Glas zeigt unter allen mir bekannten Bestimmungen die kleinste Ausdehnung (legt man, zur Vergleichung mit früheren Bestimmungen, bei der Berechnung nicht die Regnault'sche, sondern die Dulong-Petit'sche Zahl für die wahre Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° zu Grunde, so ergiebt sich die Ausdehnung dieses Glases aus den obigen Daten zu 0,00196 für 100°). Ich habe später noch mehrere Versuche über die Ausdehnung dieses Glases ausgeführt, die ich in dem Folgenden nebst dem oben mitgetheilten zusammenstelle; sie alle bestätigen die geringe Ausdehnbarkeit dieses Glases. Von der Richtigkeit der Thermometer, welche zur Bestimmung der niedrigeren Temperaturen dienten, habe ich

Eisen; weicher Eisendraht. Das Glas enthielt 37,9268 Grm. Eisen und aufserdem bei 13°,00 90,5272 und bei 99°,62 89,1971 Grm. Quecksilber. Das spec. Gewicht des Eisens fand ich 7,562 bei 13°, bezogen auf Wasser von 0° als Einheit. Es waren also in dem Glas:

5,01545cc	Eisen bei 13°,00
6,67457 „	Quecksilber bei 13°,00
11,69002cc	Volum des Glases bei 13°,00
11,71119 „	„ „ „ „ 99,62
6,67967 „	Volum des Quecksilbers im Glase bei 99°,62
5,03152cc	Volum des Eisens bei 99°,62.

Die cubische Ausdehnung des Eisens für 1° folgt hieraus = 0,00003699, die lineare = 0,00001233. Die cubische

---

mich noch besonders überzeugt. Im Folgenden ist Versuch 1) der oben erwähnte; Versuch 2) wurde mit demselben Fläschchen ausgeführt; Versuch 3) mit demselben nach wiederholtem Auskochen; Versuch 4) und 5) nachdem an demselben Fläschchen eine neue, feinere Röhre angezogen war; Versuch 6) mit einem Fläschchen aus dem Glas von dem entgegengesetzten Ende der Röhre. Aus den folgenden Beobachtungen ist berechnet das Gewicht Quecksilber, welches das Fläschchen bei 0 und bei 100° fafst, die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers darin von 0 bis 100°, und die Ausdehnung des Glases, mit Zugrundelegung der Regnault'schen Bestimmung für die wahre Ausdehnung des Quecksilbers.

	Beobachtet			Berechnet			Scheinbare Ausd. des Quecks., 0 bis 100°	Ausd. des Glases, 0 bis 100°
1)	73,2210	bei	15°,55	73,4011	bei	0°	0,016028	0,002091
	72,2464	„	99,72	72,2432	„	100		
2)	73,2434	„	16,10	73,4000	„	0	0,016042	0,002077
	72,2492	„	99,80	72,2411	„	100		
3)	73,2188	„	16,12	73,4058	„	0	0,016059	0,002061
	72,2553	„	99,16	72,2456	„	100		
4)	65,1014	„	16,20	65,2686	„	0	0,016070	0,002050
	64,2396	„	99,68	64,2363	„	100		
5)	65,1319	„	13,30	65,2694	„	0	0,016089	0,002031
	64,2393	„	99,67	64,2359	„	100		
6)	124,6540	„	13,66	124,9241	„	0	0,016081	0,002039
	122,9450	„	99,55	122,9470	„	100		

Diese Resultate stimmen unter sich so genau überein, dafs über die geringe Ausdehnung dieses Glases kein Zweifel seyn kann.

Ausdehnung des Eisens für 1° bestimmten Dulong und Petit = 0,00003546; die lineare fanden:

Smeaton	0,0000126	Schwerd	0,0000115
Lavoisier u. Laplace	0,0000122	Augustin	0,0000112
Borda	0,0000116	Prinsep	0,0000122
Horner	0,0000122	Daniell	0,0000118

welchen Resultaten sich das oben gefundene sehr gut anschliefst.

Quarz; der oben S. 57 untersuchte Bergkrystall von der Grimsel. Das Glas enthielt 12,1664 Grm. Quarz, und aufserdem bei 16°,30 78,9918 und bei 99°,55 77,6635 Grm. Quecksilber. Das spec. Gewicht des Quarzes setze ich nach den S. 57 f. mitgetheilten Versuchen bei der niedrigeren Temperatur = 2,647. Es waren also in dem Glase:

4,59630cc	Quarz bei 16°,30
5,82755 „	Quecksilber bei 16°,30
10,42385cc	Volum des Glases bei 16°,30
10,44199 „	„ „ „ „ 99,55
5,83086 „	Volum des Quecksilbers im Glase bei 99°,55
4,61113cc	Volum des Quarzes bei 99°,55.

Die cubische Ausdehnung des Quarzes für 1° berechnet sich hiernach zu 0,0000388.

Die bei dem vorhergehenden Versuch gebrauchte, mit Quarz und Quecksilber gefüllte Röhre wurde nochmals ausgekocht, und ein zweiter Versuch angestellt. Ich fand jetzt neben 12,1664 Grm. Quarz in der Röhre 78,9944 Grm. Quecksilber bei 16°,16 und 77,8757 Grm. bei 99°,18. Hiernach waren in dem Glase:

4,59630cc	Quarz bei 16°,16
5,82759 „	Quecksilber bei 16°,16
10,42389cc	Volum des Glases bei 16°,16
10,44198 „	„ „ „ „ 99,18
5,83139 „	Volum des Quecksilbers im Glase bei 99°,18
4,61059cc	Volum des Quarzes bei 99°,18.

Die cubische Ausdehnung des Quarzes für 1° folgt hieraus = 0,0000375.

Diese Bestimmungen der cubischen Ausdehnung des Quarzes mittelst Quecksilber geben also für 1° 0,000038 bis 0,000039,

während die oben mitgetheilten Bestimmungen der Ausdehnung durch Ermittlung des specifischen Gewichts in Wasser von verschiedenen Temperaturen diese Gröfse im Mittel zu 0,000042 ergeben. Die Differenz zwischen den nach so verschiedenen Methoden gefundenen Resultaten ist für Bestimmungen der Art nicht grofs. In der That ergäben die Versuche mit Wasser die Zahl 0,000039 statt 0,000042, wenn die Beobachtungen bei höheren Temperaturen (S. 57 f.) durchschnittlich um nur 1 Milligramm gröfser ausgefallen wären. Die Versuche mit Quecksilber ergäben die Ausdehnung des Quarzes 0,000042 statt 0,000039, wenn für die Ausdehnung des Glases die Gröfse 0,00002233 statt 0,00002091 zu Grunde gelegt würde; wollte man diese Beobachtungen mit dem gewöhnlich für Glas angenommenen Ausdehnungscoëfficient 0,000024 berechnen, so würde sich die Ausdehnung des Quarzes noch beträchtlich gröfser ableiten, als sie die Versuche mit Wasser ergaben. — Aber darin stimmen alle Bestimmungen überein, dafs sich der Quarz wirklich durch die Wärme etwas stärker ausdehnt, als das Eisen.

Orthoklas. Ich habe noch einen Versuch über die Ausdehnung des Orthoklases mittelst Quecksilber ausgeführt; das Resultat stimmt mit dem oben (S. 56 u. 57) durch Bestimmung der specifischen Gewichte bei verschiedenen Temperaturen gefundenen nicht gut überein.

Das Glas enthielt 15,0867 Grm. Orthoklas, und aufserdem bei 15°,15 117,5074 und bei 99°,35 115,9741 Grm. Quecksilber. Das spec. Gewicht des Orthoklases bei der niederen Temperatur setze ich nach den S. 56 u. 57 mitgetheilten Versuchen = 2,562. Es waren also in dem Glase enthalten:

5,88864cc	Orthoklas bei 15°,15
8,66720 „	Quecksilber „ 15 ,15
14,55584cc	Volum des Glases bei 15°,15
14,58147 „	„ „ „ „ 99 ,35
8,68450 „	Volum des Quecksilbers im Glase bei 99°,35
5,89697cc	Volum des Orthoklases bei 99°,35.

Die cubische Ausdehnung des Orthoklases für 1° folgt hieraus = 0,000017, während die Versuche mit Wasser 0,000026 ergaben. Diese Differenz ist ziemlich erheblich. Die Beobachtungen mit Wasser müfsten (abgesehen von der Beobachtung 4 in der ersten Versuchsreihe) durchschnittlich um fast 3 Milligramm gröfser ausgefallen seyn, wenn sie die mittelst Quecksilber gefundene Ausdehnung ergeben sollten. Die Ausdehnung des Glases, worin der Versuch mit Quecksilber angestellt wurde, müfste die gewöhnlich dafür angenommene, 0,000024 seyn, wenn die obigen Daten die Ausdehnung des Orthoklases so grofs ergeben sollten, wie sie aus den Versuchen mit Wasser sich ableitete, während in der obigen Rechnung die Ausdehnung des Glases nach einem besonderen Versuch = 0,00002091 zu Grunde gelegt wurde. So kleinen Versuchsfehlern und Schwankungen in den Annahmen entspricht die oben gefundene grofse Differenz in den Resultaten, die nach den verschiedenen Methoden gefunden wurden.

Die in dieser Untersuchung gefundenen Ausdehnungscoëfficienten sind im Folgenden zusammengestellt.

Substanz	Formel	Cubische Ausd. f. 1°	Bestimmt mittelst
Kupfer	Cu	0,000051	Wasser
Blei	Pb	0,000089	Wasser
Zinn	Sn	0,000069	Wasser
Eisen	Fe	0,000037	Quecksilber
Zink	Zn	0,000089	Wasser
Cadmium	Cd	0,000094	Wasser
Wismuth	Bi	0,000040	Wasser
Antimon	Sb	0,000033	Wasser
Schwefel	S	0,000183 *)	Wasser

*) Zwischen 14 und 46°; bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Schwefels läfst sich vielleicht für diesen eine Zunahme des Ausdehnungs-

Substanz	Formel	Cubische Ausd. f. 1°	Bestimmt mittelst
Bleiglanz	PbS	0,000068	Wasser
Zinkblende	ZnS	0,000036	Wasser
Eisenkies	FeS_2	0,000034	Wasser
Rutil	TiO_2	0,000032	Wasser
Zinnstein	SnO_2	0,000016	Wasser
Eisenglanz	Fe_2O_3	0,000040	Wasser
Magneteisen	Fe_3O_4	0,000029	Wasser
Flufsspath	CaFl	0,000062	Wasser
Arragonit	CaO, CO_2	0,000065	Wasser
Kalkspath	CaO, CO_2	0,000018	Wasser
Bitterspath	$CaO, CO_2 + MgO, CO_2$	0,000035	Wasser
Eisenspath	$Fe(Mn, Mg)O, CO_2$	0,000035	Wasser
Schwerspath	BaO, SO_3	0,000058	Wasser
Cölestin	SrO, SO_3	0,000061	Wasser
Quarz	SiO_3	0,000042	Wasser
		0,000039	Quecksilber
Orthoklas	$KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3 SiO_3$	0,000026	Wasser
		0,000017	Quecksilber
Glas, weiches Natronglas		0,000026	Wasser
„ desgl., andere Sorte		0,000024	Quecksilber
„ schwer schmelzbares Kaliglas		0,000021	Quecksilber

Aus den obigen Zahlen, wenn wir auch die nothwendig ihnen anhaftende Unsicherheit in Rechnung ziehen, geht mit Bestimmtheit hervor, dafs die Ausdehnung der festen chemischen Verbindungen keineswegs einfach durch die chemische Zusammensetzung derselben bedingt ist. Allerdings sind hier die Ausdehnungen für Temperaturen bestimmt, welche bei den verschiedenen Substanzen von den Schmelzpunkten sehr ungleich weit abstehende und defshalb nicht streng vergleichbare sind. Aber der Unterschied zwischen den Ausdehnungscoëfficienten des kohlensauren Kalks als Arragonit (0,000065 für 1°) und als Kalkspath (0,000018) ist so grofs, dafs an eine

coëfficienten mit der der Temperatur zwischen 0 und 100° nachweisen.

Aufsuchung einer Abhängigkeit der Ausdehnung von der Zusammensetzung nicht zu denken ist. Aber auch von der Lagerung der Atome, so weit auf diese aus dem Isomorphismus geschlossen werden kann, hängt die Ausdehnung nicht allein ab. Wenn auch einzelne isomorphe Substanzen, wie Bitterspath und Eisenspath, Schwerspath und Cölestin, gleiche Ausdehnung zeigen, ist diefs doch bei andern, wie bei Kalkspath und Bitterspath oder Eisenspath, bei Rutil und Zinnstein nicht der Fall.

Auf die Beziehungen zwischen der cubischen Ausdehnung und der Winkeländerung bei Krystallen, die nicht dem regulären Systeme angehören, werde ich in einer besonderen Untersuchung eingehen.

Die oben mitgetheilten Ausdehnungscoëfficienten reihen den Metallen, welche man bisher als die im Allgemeinen sich am stärksten ausdehnenden festen Körper betrachtete, viele andere Substanzen an, die sich eben so stark ausdehnen. Dieses Resultat scheint mir aufser Zweifel zu stehen, so unsicher auch die Methode ist, welche für die Untersuchung der meisten eben zum ersten Mal auf ihre Ausdehnung geprüften festen Körper mir allein anwendbar erschien. In wiefern es mir durch Vervielfachung der Versuche und durch Revision der Gröfsen, welche bei ihrer Berechnung als bekannt vorausgesetzt werden müssen, gelungen ist, der Wahrheit sich nähernde Zahlen zu finden, wird die Zeit lehren; ich habe Alles angeführt, was die mögliche Fehlergrenze dieser Versuche und der daraus abgeleiteten Resultate erkennen lassen kann.

Ueber die Aschenbestandtheile des Blutes von Limulus Cyclops, Fabricius;

von Dr. *Friedrich August Genth* in Philadelphia.

Im 1. Hefte des 3. Bandes des Nordamerikanischen Jahresberichts von Dr. Keller und Tiedemann habe ich erwähnt, dafs in dem blauen Blute des Limulus Cyclops (Kings crab) ein bedeutender Kupfergehalt sey. Ich halte es für nicht uninteressant, die Analyse der Blutasche hier mitzutheilen.

Man erhält das Blut sehr leicht, wenn man auf dem Rücken zwischen der vorderen und hinteren Schale des Thieres einen Einschnitt macht. Wenn die Thiere vor dem Eierlegen gefangen sind, so kann man bei gröfseren Individuen leicht Pfunde Blut erhalten. Zwei Monate später erhielt ich von frischen Thieren nur eine geringe Quantität, höchstens ¼ Pfund. Gewöhnlich hat es eine weifslich blaue Farbe, bei manchen Individuen ist es dunkel himmelblau. Ich konnte keinen Unterschied in der Farbe bemerken, abhängig von der Jahreszeit, in der es erhalten wurde, und ich fand nur einen solchen zwischen dem Blute der verschiedenen Individuen selbst, mochten sie Ende Mai oder Ende Juli gefangen seyn. — Es ist stets trüb. Nach wenigen Secunden scheidet sich Fibrin von einer gelblichweifsen Farbe ab; die blaue Farbe erhält sich jedoch und verschwindet erst nach längerer Zeit, oft erst nach mehreren Tagen, wenn das Blut anfängt sich vollständiger zu zersetzen. Beim Kochen der blauen Flüssigkeit coagulirt sie, Albumin scheidet sich ab, und mit ihm das Kupfer, wodurch die Lösung wasserhell wird. Sie hat den Geruch gekochter Seefische. Um die Asche daraus zu erhalten, wurde das Blut in einer geräumigen Schale zur Trockne verdampft und stark erhitzt, bis zur vollständigen Verkohlung. Um

beim weiteren Verbrennen zu Asche keine Chloride zu verlieren, und durch diese das Verbrennen nicht zu erschweren, zog ich die verkohlte Masse mit Wasser aus, wodurch der Rückstand sehr leicht verbrennlich wurde. Die Asche desselben wurde mit dem wässerigen Auszug vereinigt und zur Trockne abgedampft; der Rückstand innig zusammengerieben, schwach geglüht und zur Analyse verwandt.

Der Gang der Analyse weicht im Wesentlichen nicht von dem gewöhnlichen ab. Bei Analyse I. wurde die Asche in Salpetersäure gelöst und die geringe sich dabei entwickelnde Menge Kohlensäure aus dem Verlust bestimmt. Das Kupfer wurde hierauf durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und dann nach der gewöhnlichen Methode bestimmt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde eingeengt und bei Gegenwart von Salmiak mit Ammoniak gefällt. Der geringe Niederschlag von phosphorsaurem Magnesia-Ammoniak nebst einer Spur Eisenoxyd wurde, nachdem es längere Zeit bei Abschlufs der Luft gestanden, abfiltrirt, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und aus demselben nach dem Glühen die Phosphorsäure und ein Theil der Magnesia berechnet. Im Filtrat wurde die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und im Filtrat dieses die Magnesia durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen. Zur Bestimmung der Alkalien wurde eine neue Quantität Asche nach dem Auflösen in Salzsäure mit Chlorbarium versetzt und der Niederschlag abfiltrirt; aus der Flüssigkeit wurde mittelst Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak der Baryt u. s. w. niedergeschlagen, das Filtrat zur Trockne verdampft und bis zum Verjagen der Ammoniaksalze erhitzt, hierauf die noch in Lösung gebliebene Magnesia durch Quecksilberoxyd von den Alkalien getrennt und die letzteren auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Chlor und Schwefelsäure wurden aus besonderen Mengen bestimmt. — Bei der Analyse II. wurde der wässerige Auszug

sowohl, wie auch der Rückstand für sich allein untersucht. Im wässerigen Auszug wurde zuerst das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd, und, nach Entfernung des Ueberschusses des letzteren durch Salzsäure, die Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen. Nachdem der Ueberschufs des Baryts durch Schwefelsäure entfernt war, fällte ich die Kalkerde bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak mit oxalsaurem Ammoniak, und aus dem Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Ammoniak. Schwefelsäure und Phosphorsäure werden nun durch Chlorbarium weggeschafft, und der überschüssige Baryt durch kohlensaures Ammoniak, und die Alkalien hierauf wie gewöhnlich bestimmt. — Der in Wasser unlösliche Theil löste sich unter Kohlensäureentwicklung in Salpetersäure. Die Flüssigkeit wurde nach H. Rose's Methode mit metallischem Quecksilber abgedampft u. s. w., die Basen wie gewöhnlich, die Kohlensäure aus dem Verlust bestimmt.

1) *Blut von zwei weiblichen Individuen*, Ende Mai vor dem Eierlegen gefangen. Thiere sehr munter. — *Farbe des Blutes* tief himmelblau; aus der Delaware, diesseits Egg Island.

Die Analyse der Asche gab folgende Resultate :

I. 0,7103 Grm. gaben 1,5267 Grm. Chlorsilber.

II. 0,7059 „ „ 0,0570 „ schwefelsauren Baryt.

III. 3,6739 „ „ 0,0109 „ Kupferoxyd, 0,1667 Grm. kohlensaure Kalkerde, 0,3681 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, 0,0628 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia mit Spur Eisenoxyd (durch Ammoniak gefällt).

IV. 2,306 Grm. gaben 1,9970 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium und 0,5585 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Die Zusammensetzung der Blutasche ist hiernach folgende :

Chlornatrium	79,207 pC.
Chlorkalium	4,607 „
Chlormagnesium	3,848 „
Schwefelsaures Kali . .	3,264 „
Schwefelsaure Kalkerde . .	2,159 „
Kohlensaure Kalkerde . . .	2,950 „
Pyrophosphorsaure Magnesia .	1,709 „
Magnesia	1,959 „
Eisenoxyd	Spuren
Kupferoxyd	0,297 „ *)
	100,000 „

II) *Blut von einem männlichen Individuum*, Ende Juli gefangen; Thier ziemlich matt, von Lewistown.

Farbe des Bluts weifslich blau; spec. Gew. bei 25 Cels. = 1,0317.

77,970 Grm. gaben 2,5941 Grm. Asche, von denen 2,4077 Grm. sich in Wasser löste, während 0,1864 Grm. darin unlöslich war. Das Blut enthält demnach :

fixe Bestandtheile	3,327 pC.
in Wasser lösliche fixe Bestandtheile .	3,088 „
„ „ unlösliche „ „ .	0,239 „

Die Asche enthält :

A. in Wasser lösliche Theile . . .	92,814 „
B. „ „ unlösliche „ . . .	7,186 „

A. 2,4077 Grm. gaben 5,5817 Grm. Chlorsilber, 0,2129 Grm. schwefelsauren Baryt, 0,0662 Grm. kohlensaure Kalkerde, 0,0563 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, 2,2678 Grm. Chlorkalium und Chlornatrium, und 0,3528 Grm. Kaliumplatinchlorid.

*) Eine andere Portion derselben Asche wurde auf Kupferoxyd untersucht und von 8,4346 Grm. Asche 0,0285 Grm. Kupferoxyd erhalten = 0,338 pC.

B. 0,1864 Grm. gaben 0,0376 Grm. kohlensaure Kalkerde, 0,3834 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia (Magnesia), 0,0021 Grm. Eisenoxyd, 0,0022 Grm. Kupferoxyd, 0,0115 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia (Phosphorsäure) und 0,0165 Grm. Kohlensäure (aus dem Verlust).

Hiernach ist die Zusammensetzung der Asche:

A.		
Chlornatrium	83,507 pC.	
Chlorkalium	2,395 „	
Chlormagnesium	1,840 „	
Schwefelsaures Kali	1,686 „	
Schwefelsaure Kalkerde	3,470 „	= 92,898 pC.
Kohlensaure Kalkerde	1,448 „	
Pyrophosphorsaure Magnesia	0,444 „	
Magnesia	5,128 „	
Eisenoxyd	0,081 „	
Kupferoxyd	0,085 „	= 7,186 pC.
	100,084 „	

Es scheint, dafs die Abweichung in der Zusammensetzung des Blutes des Limulus Cyclops theilweise bedingt ist durch den Verbrauch gewisser Bestandtheile bei der Begattung und dem Eierlegen, welche erst nach und nach wieder ersetzt werden; möglicher Weise ist sie auch abhängig von der Localität und der Zusammensetzung des Wassers, in welchem diese Thiere leben. Für letztere Ansicht spricht namentlich der Unterschied im Gehalt der Asche an Chlorkalium, Chlornatrium, Magnesiasalzen etc. Bekanntlich enthält das Seewasser verhältnifsmäfsig eine viel gröfsere Menge von Natron- und Magnesiasalzen. Defshalb finden wir, dafs die Thiere, welche gegenüber Lewistown im atlantischen Ocean gefangen wurden, eine beträchtlich gröfsere Menge dieser Bestandtheile in ihrem Blute enthalten, als die, welche aus dem Brackwasser, diesseits Egg Island, in der Delaware gefangen wurden. Jedenfalls ist die Differenz bei den übrigen Bestandtheilen, namentlich beim Kupfergehalt, so bedeu-

tend, dafs sich interessante chemisch-physiologische Fragen hinsichtlich der Functionen, welche das Kupfer im Lebensprocefs dieser Thiere übernimmt, an diesen Gegenstand anknüpfen lassen. Da man dieselben nur während eines kurzen Zeitraums im Sommer erhalten kann, so war es mir der vorgerückten Jahreszeit wegen nicht vergönnt, weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen.

Ueber Aetherbildung;

von *A. Williamson.*

Die Frage über die Umwandlung des Alkohols zu Aether und Wasser durch die Einwirkung von Schwefelsäure kann in zwei Theile zerlegt werden; erstlich das relative Gewicht der bei dieser Einwirkung betheiligten Substanzen, und zweitens die eigentliche Art und Weise wie die Umwandlung vor sich geht. In einer früheren Mittheilung *) gab ich eine kurze Beschreibung der Bildung und der Eigenschaften einiger neuer Aetherarten, welche mindestens den ersten Theil jener Frage zu beantworten schienen, nämlich den nach den relativen Formeln von Alkohol und von Aether. Ich theile jetzt Genaueres mit

*) Diese Annalen Bd. LXXVII, 37 (dort ist mehrmals die durch Einwirkung von Kalium auf eine Alkoholart entstehende Verbindung irrig als durch Einwirkung von Kali entstehend angegeben). Wie in dieser ersten Abhandlung lassen wir auch hier die von Williamson nach Laurent und Gerhardt's Vorgang angenommenen Atomgewichte und Formeln unverändert. Na, H, Cl, J bedeuten hier halbe Aequivalente; oder, wie sich die obigen Formeln leichter in die gewöhnliche Schreibweise übersetzen lassen, C und O bedeuten Quantitäten Kohlenstoff und Sauerstoff, die in der gewöhnlicheren Schreibweise durch 2 C und 2 O ausgedrückt werden.

D. R.

über das Verfahren, nach welchem diese Substanzen erhalten wurden, so wie die Analysen derselben; ich gebe auch einen unmittelbaren Beweis für meine Ansicht, wie die Schwefelsäure auf den Alkohol zersetzend einwirkt; und schliefslich werde ich ein Verhalten der Säuren, die in die Reihe der fetten Säuren gehören, beschreiben, bei welchem die Bildung einer besonderen Reihe von Körpern dafür spricht, dafs die Formeln dieser Säuren gleichfalls, wie die der Alkoholarten, zu halbiren seyen. Zuerst will ich indefs Einiges über die früheren Ansichten hinsichtlich dieses Gegenstandes sagen, wie ich diese auffasse.

Ueber die relativen Formeln des Alkohols und des Aethers sind hauptsächlich zwei Ansichten aufgestellt worden; die eine betrachtete den Aether als eine Verbindung von ölerzeugendem Gas mit 1 Atom Wasser, und Alkohol als die Verbindung desselben Kohlenwasserstoffs mit 2 Atomen Wasser; die andere betrachtete den Aether als das Oxyd eines besonderen Kohlenwasserstoffs $C_4 H_{10}$, und den Alkohol als das Oxyd eines andern Kohlenwasserstoffs $C_2 H_6$. Die erstere dieser Ansichten war gegründet auf eine Vergleichung der Aetherarten mit Ammoniaksalzen; die zweite beruhte eher auf einer Vergleichung mit metallischen Salzen. Die französischen Chemiker, Dumas an der Spitze, vertraten die erstere Ansicht; Berzelius begründete und vertheidigte die letztere. Die Untersuchung der chemischen Veränderungen des Alkohols, namentlich durch Schwefelsäure, liefs diese Ansichten sich ändern und neue aufstellen, welche gewisse Punkte von jeder der früheren in sich enthielten; und die wichtigste unter diesen ist gewifs die Theorie von Liebig, welche den Kohlenwasserstoff $C_4 H_{10}$ als Aethyl bezeichnete, den Aether als das Oxyd desselben und den Alkohol als das Hydrat dieses Oxyds betrachtete. Auf neue und sehr wichtige Betrachtungen gestützt, gelangte Gerhardt zu Berzelius' Formel, und verglich den Alkohol nach seinem Verhalten mit einer Säure. Der Procefs der Aetherbildung — von welchem

Boullay zuerst gezeigt hatte, dafs er continuirlich sey — wurde natürlich verschieden aufgefafst, je nach der Verschiedenheit der oben erwähnten Formeln. Berzelius und die Anhänger der Contacttheorie, welche das Atom des Aethers als zusammengesetzter betrachteten als das des Alkohols und die anscheinend ohne Ende andauernde Wirkung der Schwefelsäure im Auge hatten, waren besonders betroffen durch den Unterschied zwischen der Aetherbildung und anderen Fällen chemischer Einwirkung, und glaubten, dafs bei der erstern eine besondere Kraft wirksam seyn müsse, welche als *katalytische Kraft* bezeichnet wurde. Es war gewifs ein wichtiger Fortschritt in der theoretischen Lösung der Frage, welchen Liebig machte, indem er die Gleichartigkeit der chemischen Wirkungsweise hervorhob, und mit mehr Erfolg, als diefs für Hennel möglich gewesen war, die Aetherbildung als auf chemischer Affinität beruhend erklärte, welche allmälig bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure durch Hitze überwunden werde. Die gegenseitige Einwirkung dieser Theorien auf einander hat einen zersetzenden Einflufs auf sie alle ausgeübt, und die schönen Experimente, durch welche Graham das Unhaltbare der chemischen Theorie der Aetherbildung darthat, liefern den endgültigen Beweis für diese Zersetzung. Ich gebe es anheim, inwiefern die hier vertretene Theorie mit ihren experimentellen Beweisen den Anforderungen entspricht, welche von den verschiedenen Seiten in dieser grofsen Discussion gestellt wurden, und inwiefern sie diese Discussion friedlich schliefst, indem sie zeigt, dafs jeder von den verschiedenen Gesichtspunkten einen Theil, und zwar einen wichtigen Theil der Thatsachen umfafste. Die Erklärung der Aetherbildung fafst zwei Theile in sich; erstens den Beweis, dafs bei der Aetherbildung Zersetzungen vorkommen, welche denen vollkommen vergleichbar sind, die gewöhnlich als auf chemischer Affinität beruhend angesehen werden, und welche somit ebenso wie diese erklärbar sind; und zweitens, da sich

außer den gewöhnlich der Beobachtung unterliegenden Fällen von chemischer Einwirkung bei diesem Vorgang ein neuer Umstand zeigt, ist es nöthig zu zeigen, dafs dieser Umstand auch bei gewöhnlicheren Fällen von chemischer Einwirkung statt hat.

Bildung des Aethers durch doppelte Wahlverwandtschaft. — In der oben erwähnten frühern Mittheilung stellte ich das Thatsächliche dieser Bildungsweise fest, welche beruht auf der Ersetzung desjenigen Wasserstoffs im Alkohol, an dessen Stelle Aethyl treten soll, durch Natrium, und auf der Einwirkung von Jodäthyl auf die so gebildete Verbindung, die ich wegen ihrer Analogie mit Kali- oder Natronhydrat *Natron-Aethylat* nennen will *). Es ist von Wichtigkeit, dafs der bei dieser Einwirkung und bei ähnlichen angewendete Alkohol so wasserfrei als möglich ist, und dafs das an dem Natrium anhaftende Steinöl vollständig entfernt wird, was man erreicht durch Trocknen mittelst Fliefspapier und durch kurzes (wenige Secunden andauerndes) Eintauchen in eine kleine Menge absoluten Alkohols, die nach und nach zum Abspülen aller bei einem Versuch zur Verwendung kommender Stücke Natrium dient. Die so gereinigten Stücke Natrium werden, eins nach dem andern, in den Alkohol gebracht, welcher zu Aether umgewandelt werden soll, bis die Flüssigkeit damit vollständig gesättigt ist; nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit Jodäthyl behandelt und destillirt, wo Aether übergeht, mit Alkoholdampf und etwas Jodäthyl. Zur Entfernung dieser Beimengungen mufs das Destillat mit Natrium behandelt werden, welches, so lange der Alkohol in einer dem Jodäthyl äquivalenten Menge vorhanden ist, mehr Aether bildet,

*) Die Atomgewichte von Wasserstoff, den Metallen, Jod u. s. w. sind in dieser Abhandlung, Laurent und Gerhardt's Schreibart gemäfs, gleich der Hälfte ihres Aequivalentgewichts angenommen; die zusammengesetzten Radicale Methyl ($C H_3$), Aethyl ($C_2 H_5$), Amyl ($C_5 H_{11}$) sind somit auf dieselbe Einheit bezogen.

und nach der vollständigen Zerlegung des Jodäthyls mit dem noch übrigen Alkohol Natron-Aethylat bildet, von welchem der Aether im Zustand vollkommener Reinheit abdestillirt werden kann. Der so dargestellte Aether ist nach Siedepunkt und allen Eigenschaften vollkommen identisch mit demjenigen, welcher durch die Einwirkung von Schwefelsäure erhalten wird.

Diese Bildungsweise des Aethers wird leicht verständlich nach folgendem Schema, in welchem vorausgesetzt wird, dafs die Atome

C_2H_5 und Na

ihren Platz wechseln können, indem sie sich um den Mittelpunkt A drehen.

C_2H_5 O Na A C_2H_5 J

Es ist klar, dafs wir so $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}O$ und Na J erhalten. Die Kreise sind lediglich angewendet, um die in Wechselwirkung tretenden Atome besser unterscheiden zu lassen. Um die correspondirende Zersetzung des Jodäthyls durch Natronhydrat und die Bildung von Alkohol zu verdeutlichen, hätten wir in der Natronverbindung Wasserstoff an die Stelle von Aethyl zu setzen, und derselbe Platzwechsel zwischen dem Natrium und dem Aethyl giebt $\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}O$ (Alkohol) und Na J.

Methyl-Aethylat oder *Aethyl-Methylat* (*Three-carbon ether*). — Diese Verbindung kann durch die Einwirkung von Jodäthyl auf Natron-Methylat $\begin{matrix}CH_3\\Na\end{matrix}O$, oder umgekehrt durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Natron-Aethylat dargestellt werden. Unter diesen beiden Darstellungsweisen gebe ich indefs der ersteren den Vorzug, weil der Siedepunkt des Jodäthyls so viel höher liegt als der dieser Aetherart, dafs jeder Ueberschufs des

ersteren leicht durch Destillation beseitigt werden kann. Diese Aetherart wird in derselben Weise wie die vorhergehende gereinigt. Wegen seiner kräftigeren Einwirkung gab ich im Allgemeinen dem Kalium den Vorzug vor dem Natrium, um die letzten Spuren von Alkohol aus einer Aetherart zu entfernen; und damit die Einwirkung des Metalls ganz vollständig seyn möge, war der Destillirapparat so eingerichtet, daſs das Destillat beständig in die Retorte zurückfloſs, bis die Einwirkung vollständig beendigt war, und dann erst wurde die Aetherart von den nichtflüchtigen Einwirkungsproducten abdestillirt. Der Siedepunkt dieser Aetherart liegt bei 11° C., und sie wurde demgemäſs gewöhnlich einfach so überdestillirt, daſs die Retorte aus der Kältemischung, welche die Substanz in dem flüssigen Zustande erhielt, herausgenommen wurde. Um die Verbrennung derselben zu bewerkstelligen, wurde eine kleine Menge derselben in eine starke Kugel gebracht, welche sich an dem Ende einer etwa 6 Zoll langen Thermometerröhre befand und deren Gewicht vorher bestimmt war; die Röhre war rechtwinklig gebogen und lieſs sich mittelst eines Korks mit einer an beiden Enden offenen Verbrennungsröhre verbinden.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,2215 Grm. der Aetherart 0,482 Kohlensäure und 0,2085 Wasser.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Kohlenstoff	59,39	60,00	0,61 —
Wasserstoff	13,46	13,33	0,13 +
Sauerstoff	27,15	26,67	0,48 +

Das specifische Gewicht des Dampfes ergab sich

Gefunden	Berechnet	Differenz
2,156	2,084	0,074.

Gewicht des Ballons mit Luft bei 12° C. und 30,05 engl. Zoll Barometerstand	53,6240 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf, zugeschmolzen bei 23,5° C. und 30,05 engl. Zoll Barometerstand	54,1790 „

Räumlichkeit des Ballons . . . . 438 CC.
Rückständige Luft, bei 16° C. und 30,05 engl.
Zoll Barometerstand . . . . 23 „

Hiernach ist die Formel für diese Aetherart $\left.\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix}\right\} O$ oder empirisch $C_3 H_8 O$.

Da es so aufser Zweifel gestellt ist, dafs diese Aetherart 1 Vol. Aethyl, 1 Vol. Methyl und 1 Vol. Sauerstoff enthält, welche 3 Volume auf 2 condensirt sind, und da die zwei sich entgegengesetzten Darstellungsweisen darthun, dafs die zwei Atome Kohlenwasserstoff in derselben Weise darin enthalten sind, so können wir sie sowohl als Methyl-Aethylat betrachten, d. i. als Alkohol, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Methyl ersetzt ist, als auch als Aethyl-Methylat. Ich bin indessen überzeugt, dafs die einfachste Betrachtungsweise, welche für die Constitution dieser Substanz aufgestellt werden kann, die ist, welche sich auf eine Vergleichung derselben mit Wasser stützt, aus welcher man jene Substanz ableiten kann, wenn man das eine Atom Wasserstoff durch Aethyl und das andere durch Methyl ersetzt denkt.

Aethyl-Amylat oder *Amyl-Aethylat (Seven-carbon ether).* — Diese Aetherart läfst sich unter den ihr analogen Substanzen am leichtesten darstellen, und wird mit vollkommen gleichen Eigenschaften erhalten, ob aus Amyl-Alkohol und Jodäthyl oder aus gewöhnlichem Alkohol und Jodamyl bereitet. Ich habe sie nach beiderlei Darstellungsweisen in beträchtlicher Menge bereitet, und konnte in keiner Beziehung einen Unterschied in den Eigenschaften der Producte entdecken. Der Siedepunkt liegt bei 112° C. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,2350 Grm. 0,624 Kohlensäure und 0,276 Wasser; in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Kohlenstoff	72,42	72,41	0,01 +
Wasserstoff	13,99	13,79	0,20 +
Sauerstoff	13,59	13,80	0,21 —

Die Formel ist also $\begin{matrix} C_2\,H_5 \\ C_5\,H_{11} \end{matrix}$ O oder empirisch $C_7\,H_{16}\,O$.

Das specifische Gewicht des Dampfs ergab sich :

Gefunden	Berechnet	Differenz
4,042	4,031	0,011.

Gewicht des Ballons mit Luft, bei 11° C. und 29,60 engl. Zoll Barometerstand	93,7790 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf, zugeschmolzen bei 135°,5 C. und 29,64 engl. Zoll Barometerstand	94,6755 „
Räumlichkeit des Ballons	377 CC.
Rückständige Luft, bei 25° C. und 29,60 engl. Zoll Barometerstand	3 „
Ausdehnung des Ballons bei 135°	0,92 „

Aetherart $C_6\,H_{14}\,O$ (*Six-carbon ether*); diese siedet bei 92° C.; bei der Analyse ergaben 0,2050 Grm. 0,528 Kohlensäure und 0,256 Wasser; in 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Kohlenstoff	70,244	70,588	0,344 —
Wasserstoff	13,873	13,725	0,148 +
Sauerstoff	15,883	15,686	0,197 +

Die Formel ist hiernach $C_6\,H_{14}\,O$.

Das specifische Gewicht des Dampfs ergab sich :

Gefunden	Berechnet
3,75	3,546.

Gewicht des Ballons mit Luft, bei 10° C. und 29,72 engl. Zoll Barometerstand	90,689 Grm.
Gewicht des Ballons mit Dampf, zugeschmolzen bei 110° C. und 29,72 engl. Zoll Barometerstand	91,553 „
Räumlichkeit des Ballons	407 CC.
Rückständige Luft, bei 19½° und 29,93 engl. Zoll Barometerstand	10,75 „

Ein zweiter Versuch gab nahe dasselbe Resultat :

Gewicht des Ballons mit Luft, bei 11°,5 C. und 30 engl. Zoll Barometerstand	85,0855 Grm.

Gewicht des Ballons mit Dampf, zugeschmolzen bei 111°,5 C. und 30 engl. Zoll Barometerstand	85,8925 Grm.
Räumlichkeit des Ballons	377 CC.
Rückständige Luft, bei 22° C. und 30 Zoll Barometerstand	4,5 „

Aus dem letztern Versuche leitet sich das specifische Gewicht des Dampfs = 3,73 ab.

In meiner früheren Mittheilung zeigte ich, wie aus der Bildung dieser intermediären Aetherarten hervorgeht, dafs das Atomgewicht der Alkohole nur halb so grofs ist, als es in den letzten Jahren angenommen wurde; so dafs ihr Aequivalentgewicht im Dampfzustand denselben Raum erfüllt wie das von Aether, Wasser u. a. Es ist natürlich nur ein *relatives* Resultat, welches ich hier hervorhebe, und wenn die Chemiker es vorziehen, die gegenwärtig allgemein angenommenen Formeln für Aether, Wasser und alle Metalloxyde zu verdoppeln, so erreichen sie denselben Zweck in einer unnöthig schwerfälligen Weise. Aber dieselben Betrachtungen, welche mich veranlassen, das Atomgewicht des Alkohols zu halbiren, müssen natürlich auch auf seine Verbindungen Anwendung finden, und auch auf die Aetherschwefelsäure, die nichts anderes als Alkoholsulfat, $\frac{Ae}{H} SO_4$, ist. So ist der Vorgang bei der Aetherbildung sofort erklärt; denn bei der Einwirkung dieser Aetherschwefelsäure auf Alkohol bildet sich zugleich Aether und Schwefelsäure, welche wiederum auf die Alkoholatome einwirkt, indem sie mit dem ersten $\frac{Ae}{H} SO_4$ und $\frac{H}{H} O$ und mit dem zweiten $\frac{Ae}{Ae} O$ und $\frac{H}{H} SO_4$ bildet. So ist die Aetherschwefelsäure, welche an dem Ende einer lange andauernden Aetherbereitung gebildet wird, nicht dieselbe, welche zuerst gebildet wurde, aber da sie dieser vollkommen gleich sich verhält, kann sie natürlich nicht von ihr unterschieden werden. Um dieses zu beweisen, liefs ich Schwefelsäure nach

einander auf zwei verschiedene Alkohole einwirken, so dafs sie den Kohlenwasserstoff aus dem ersten Alkohol aufnahm und ihn dann an den zweiten, unter Bildung eines intermediären Aethers, abgab, wo dann die Schwefelsäure, da sie zuletzt nur auf den zweiten Alkohol einwirken konnte, mit dem Kohlenwasserstoff von diesem allein verbunden zurückblieb. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt. Amylätherschwefelsäure wurde bereitet durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine äquivalente Menge Amylalkohol, und diese Verbindung wurde mit gewöhnlichem Alkohol wie bei der continuirlichen Aetherbereitung behandelt, bis das Destillat aus reinem gewöhnlichem Aether bestand. Der Rückstand wurde dann untersucht; er enthielt keine Amylätherschwefelsäure, sondern nur Aetherschwefelsäure, während das Aethyl-Amylat (S. 79) aus den ersten Portionen des Destillats leicht abgesondert erhalten werden konnte. Ich versuchte zunächst die Einwirkung der Schwefelsäure auf eine Mischung äquivalenter Gewichtsmengen der zwei Alkohole, indem ich erwartete, dafs sich gleichfalls Aethyl-Amylat bilden werde, und das Resultat bestätigte meine Voraussicht vollkommen; indem ich die Mischung wie bei der continuirlichen Aetherbereitung behandelte, erhielt ich ein aus zwei Flüssigkeiten, Wasser und einer leichteren ätherischen Schichte, bestehendes Destillat, welches nach zwei Destillationen über geschmolzenes Kali einer Destillation mit eingesenktem Thermometer unterworfen wurde, wobei der Siedepunkt von 40 bis 180° C. stieg. Eine beträchtliche Menge wurde durch wiederholte Destillation bei 112° erhalten. Ich fand bei der Verbrennung genau die Zusammensetzung des Aethyl-Amylats. 0,25075 Grm. gaben 0,6665 Kohlensäure und 0,3100 Wasser; in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Kohlenstoff	72,46	72,41	0,05 +
Wasserstoff	13,73	13,79	0,06 —
Sauerstoff	13,81	13,80	0,01 +

Die bei den Destillationen zuletzt übergegangenen Portionen wurden zusammen nochmals destillirt; der Siedepunkt stieg rasch auf 176°, wo er einige Zeit hindurch constant blieb, und das hier Uebergehende zeigte die Zusammensetzung des Amyläthers. 0,2045 Grm. gaben 0,5685 Kohlensäure und 0,2595 Wasser; in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Kohlenstoff	75,81	75,95	0,14 —
Wasserstoff	14,09	13,92	0,17 +
Sauerstoff	10,10	10,13	0,03 —

Der Geruch nach gewöhnlichem Aether war bei den Portionen, die bei den Destillationen zuerst übergingen, sehr bemerkbar. Es wurden also bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Mischung der beiden Alkohole drei Aetherarten gebildet, durch die Einwirkung der Aetherschwefelsäure und der Amyläthersehwefelsäure auf jeden der beiden Alkohole. Als eine Mischung aus äquivalenten Gewichtsmengen Methylalkohol und Amylalkohol in gleicher Weise behandelt wurde, ergab sich ein entsprechendes Resultat, wobei sich indefs die verschiedenen Producte wegen ihrer gröfseren Siedepunctsdifferenz leichter als in dem vorhergehenden Falle trennen liefsen. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. 17 Unzen wässeriger Methylalkohol wurden mit 38 Unzen Fuselöl (welche nach einem vorhergehenden Versuche eine äquivalente Menge Amylalkohol enthielten) gemischt; 7 Unzen dieser Mischung wurden zu 5 Unzen Schwefelsäure gesetzt, und die Mischung auf 120° erhitzt, bei welcher Temperatur die Aetherbildung ihren Anfang nahm; die Mischung der beiden Alkohole liefs man in die Retorte nachfliefsen, so dafs die Menge Flüssigkeit in derselben constant etwas gröfser war als im Anfang, und so wurde die ganze Mischung in ein farbloses Destillat verwandelt, welches aus etwa 1 Volum Wasser auf 3 Volume der gemischten Aether bestand und schwach nach schwefliger Säure roch. Die Theorie der

Reinigung dieser letztern Mischung durch Destillation über trocknes Kalihydrat ist leicht verständlich durch die Thatsache, dafs dieses durch gewöhnlichen Alkohol, unter Bildung von Wasser, zu Kali-Aethylat wird, und in ähnlicher Weise durch die Einwirkung von Amylalkohol zu Kali-Amylat. So hält das Kali diese Alkohole vollständig zurück, und der Ueberschufs des erstern auch fast alles Wasser, in der Art, dafs nach dieser Behandlung Kalium kaum auf die Mischung der verschiedenen Aether einwirkt. Wir haben in diesen Reactionen die beste Auskunft für die Art, wie die Schwefelsäure bei der Bildung von gewöhnlichem Aether wirkt, oder bei der Beschleunigung der Bildung der sogenannten zusammengesetzten Aetherarten; denn der Essigäther bildet sich gerade so aus Essigäther wie der gewöhnliche Aether aus Alkohol, durch Ersetzung eines Atoms Wasserstoff durch Aethyl. Und wenn man eine Säure so definirt, dafs sie Wasserstoff enthält, welcher durch Metalle oder Radicale ersetzt werden kann, so müssen wir Alkohol als eine Substanz betrachten, welche hinsichtlich dieser Reactionen sich wie eine Säure verhält. Der gewöhnliche Aether ist die Aethylverbindung oder das Aethylsalz des Alkohols, das Methyl-Aethylat (S. 77) eine Methylverbindung, gerade so wie das Kalium-Aethylat die Kaliumverbindung oder das Kaliumsalz desselben ist.

Bevor ich indefs in der Untersuchung dieses Gegenstandes weiter vorschreite, mufs ich auf die Beziehungen zwischen Alkohol und Essigsäure aufmerksam machen, und zeigen, wie die bezüglich des ersteren eben festgestellten Schlufsfolgerungen auch auf das Atomgewicht der letzteren Anwendung finden. Man weifs, dafs diese Säure, ebenso wie die andern Glieder der Reihe, zu welcher sie gehört, einbasisch ist, und dafs dieser Umstand, verbunden mit andern, von Gerhardt als ein Grund dafür betrachtet wurde, ihre Formel zu halbiren. Da nun die Essigsäure sich aus dem Alkohol bildet, indem ein Dritttheil des Wasserstoffgehalts des letztern durch Sauerstoff ersetzt wird,

so liegt dringender Grund vor, für beide eine ähnliche atomistische Constitution anzunehmen, und das Atomgewicht der Essigsäure, mit Rücksicht auf die Halbirung der Formel des Alkohols, halb so grofs anzunehmen, als diefs gewöhnlich geschieht. Betrachten wir also Alkohol als Wasser, in welchem der halbe Wasserstoffgehalt durch Aethyl ersetzt ist, $\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} O$, so sollten wir die Essigsäure betrachten als enthaltend 1 Aequivalent Sauerstoff an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff im Aethyl, $\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} O$. Die organische Chemie ist reich an Beispielen von ähnlichen Zusammensetzungsdifferenzen, wie die ist, welche zwischen Alkohol und Essigsäure stattfindet, oder welche durch Substitution eines electronegativeren Elements an die Stelle von Wasserstoff hervorgebracht werden; ich erinnere an den Phenyl-Alkohol, eine schwache Säure, wo die Substitution von Untersalpetersäure an die Stelle von Wasserstoff immer stärkere und stärkere Säuren hervorbringt, bis zu der Kohlenstickstoffsäure, einer starken Säure; oder andererseits an die Schwächung der basischen Eigenschaften des Anilins durch Substitution von mehr und mehr Chlor an die Stelle des Wasserstoffs, bis sie in dem Trichloranilin gänzlich verschwinden, wie A. W. Hofmann gezeigt hat. Nun aber bereiten wir wirklich die Essigsäure durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Alkohol unter gewissen Umständen, und beobachten eine zweifache Zersetzung, welche ganz der vergleichbar ist, welche durch die Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe hervorgebracht wird; Wasser wird gebildet, und der so der Verbindung entzogene Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt. Aber es ist offenbar nicht das basische Atom Wasserstoff, welches hier durch Sauerstoff ersetzt wird, denn die Essigsäure enthält es noch, während seine characteristischen Eigenschaften erhöht sind. Es ist also der Wasserstoff des Radicals, welcher hier durch Sauerstoff ersetzt wird, und die Essigsäure unter-

scheidet sich von dem Alkohol dadurch, dafs sie an der Stelle von Aethyl ein anderes Radical enthält, welches an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff im Aethyl 1 Aequivalent Sauerstoff enthält und als *Oxygen-Aethyl* oder *Othyl* bezeichnet werden kann. Wir werden so dahin geführt, in 1 Atom Aethyl nur halb so viel elementare Atome anzunehmen, als man ihm gewöhnlich zuschreibt, und ihm im Dampfzustand eine Raumerfüllung von 2 Volumen und nicht von 4 beizulegen. Ich versuchte, einen experimentalen Beweis für die Richtigkeit dieser Schlufsfolgerung zu erhalten, und suchte ihn in der Zersetzung der essigsauren Salze in der Hitze, wo sich ihre Elemente zu Aceton und kohlensaurem Salz zerlegen. Bei dieser Zersetzung ist der Vorgang je nach den zwei Ansichten über die Constitution der Essigsäure verschieden; ist 1 Atom essigsaures Kali $C_4 \frac{H_6}{K_2} O_4$, so werden Aceton und kohlensaures Salz durch die Spaltung von 1 Atom gebildet; ist hingegen die Formel des essigsauren Salzes $C_2 \frac{H_3}{K} O_2$, so beruht der Vorgang auf doppelter Zersetzung, durch welche $C\,H_3$ in dem einen Atom durch KO, d. i. Methyl durch Kaliumhyperoxyd, oder $C_2 H_3 O$ durch $C\,KO_2$ ersetzt wird. Um festzustellen, welche von diesen beiden sich entgegenstehenden Ansichten die richtigere sey, löste ich äquivalente Gewichtsmengen essigsaures Natron und valeriansaures Kali in Wasser, und dampfte rasch zur Trockne ein. Die Mischung der Salze wurde in eine Retorte gebracht und der trocknen Destillation unterworfen, das ölige Destillat mit wässerigem Kali geschüttelt, und nach der Trennung von dem Kali einer Destillation mit eingesenktem Thermometer unterworfen. Durch Vereinigung der Producte wiederholter Destillationen wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche mit vollkommener Regelmäfsigkeit bei 120° C. siedete und nahezu $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Destillats betrug. Dieser Körper hatte die Zusammensetzung $C_6 H_{12} O$,

wie folgende Verbrennung mit Kupferoxyd ausweist. 0,2600 Grm. gaben 0,704 Kohlensäure und 0,2865 Wasser; in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
Kohlenstoff	71,38	72,00	0,62 —
Wasserstoff	12,12	12,00	0,12 +
Sauerstoff	16,50	16,00	0,50 +

Die Formel dafür ist also $\begin{matrix} C & H_3 \\ C_4 & H_9 \end{matrix}$ CO, oder empirisch $C_6 H_{12} O$.

Derselbe Versuch wurde mit verschiedenen andern Gliedern der Reihe angestellt, und ähnliche Resultate wurden erhalten, deren Einzelnheiten ich bei späterer Gelegenheit mittheilen werde. Bei der Destillation äquivalenter Gewichtsmengen eines essigsauren und eines ameisensauren Salzes würde bei entsprechender Zersetzung sich ein Körper von der Zusammensetzung des Aldehyds bilden.

Die hier angewendete Methode, die rationelle Constitution der Körper durch Vergleichung mit Wasser festzustellen, scheint mir grofser Ausdehnung fähig zu seyn; und ich stehe nicht an zu sagen, dafs ihre Einführung durch Vereinfachung unserer Ansichten und durch Feststellung eines gemeinsamen Vergleichungspunkts zur Beurtheilung chemischer Verbindungen nützen wird.

Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf die Parfümerie.

(Aus einem Briefe von Dr. A. W. Hofmann an J. L.)

Die schöne Arbeit des Herrn Cahours über das Oel der *Gaultheria procumbens*, welche uns mit der Natur dieser in der Parfümerie vielfach angewendeten Verbindung bekannt gemacht hat, scheint für die Industrie nicht verloren gegangen zu seyn.

Die Einreihung des Wintergrünöls in die Gruppe der zusammengesetzten Aether konnte nicht fehlen, die Aufmerksamkeit der Parfümeriefabrikanten auf diese ausgedehnte Körperklasse zu lenken, deren Anzahl sich täglich durch die rege Thätigkeit im Felde der organischen Chemie noch weiter vermehrt. Der auffallende Obstgeruch vieler dieser Aether war den Chemikern nicht entgangen, allein es war der Praxis vorbehalten, die Auswahl zu treffen und die Verhältnisse zu ermitteln, in denen einzelne derselben das Aroma gewisser Früchte in so hohem Grade nachahmen, dafs man sich fast zu dem Glauben versucht fühlt, es seyen grade diese Verbindungen die Ursache des Geruchs der bezüglichen Früchte und man würde dieselben darin auffinden, wenn man in hinlänglichem Mafsstabe arbeitete.

Die künstliche Erzeugung aromatischer Oele für die Zwecke der Industrie kann erst seit wenigen Jahren im Gange seyn; so jung aber diese Fabrikation auch ist, so scheint sie nichtsdestoweniger schon in den Händen vieler Destillateure zu seyn, von denen einige ziemlich beträchtliche Mengen darstellen. Hiervon konnte sich die Jury bei ihrer Untersuchung des in diesem Felde Ausgestellten überzeugen. Wir fanden bei unsern Umgängen in der Exhibition sowohl in der englischen, als auch in der französischen Abtheilung eine reiche Auswahl dieser chemischen Parfümerien, deren Anwendbarkeit überdiefs durch die gleichzeitige Ausstellung der damit aromatisirten Confituren überzeugend illustrirt war.

Leider sind die meisten dieser Oele nur in kleinen Quantitäten eingesendet worden, so dafs die Proben, welche ich nehmen konnte, nur in wenigen Fällen eine genauere Untersuchung erlaubten.

Die am häufigsten ausgestellte Verbindung war eine „*Pear Oil*“ (*Birnöl*) etiquettirte Flüssigkeit, welche sich bei der Untersuchung als eine alkoholische Auflösung von reinem *essigsaurem Amyloxyd* erwies. Da ich nicht genug hatte, um die

Verbindung hinlänglich für die Verbrennung reinigen zu können, so zerlegte ich sie mit Kali, wo sich alsbald freies Fuselöl ausschied, und bestimmte die Essigsäure in der Form des Silbersalzes.

0,3089 Grm. Silbersalz gaben 0,1994 Grm. Silber.

Silberprocente im essigsauren Silber:

Theorie	Versuch
64,68	64,55.

Das essigsaure Amyloxyd, nach dem gewöhnlichen Verfahren (1 Thl. Schwefelsäure, 1 Thl. Fuselöl und 2 Thle. essigsaures Kali) dargestellt, zeigte allerdings einen auffallenden Obstgeruch, allein das angenehme Aroma der Jargonelle-Birne trat erst bei der Verdünnung mit etwa dem sechsfachen Volum Weingeist deutlich hervor. Auf nähere Erkundigung bei den Ausstellern erfuhr ich, dafs ziemlich beträchtliche Quantitäten dieses Oeles (von einigen zwischen 15 und 20 Pfund wöchentlich) fabricirt werden. Es dient vorzugsweise zur Aromatisirung der in England sehr beliebten Birn-tropfen (pear-drops), welche beinahe nur aus gewöhnlichem Gerstenzucker bestehen.

Neben dem Birnöle figurirt das *Apfelöl* (*apple-oil*). Es ist, wie die Untersuchung zeigt, nichts anderes als valeriansaures Amyloxyd, und Jedem fällt dabei der unerträgliche Geruch nach faulen Aepfeln ein, der das Laboratorium erfüllt, wenn man Valeriansäure darstellt. Behandelt man das rohe Destillat dieser Operation mit verdünntem Alkali, so wird die Valeriansäure entfernt und man erhält den Aether, dessen Lösung in etwa dem 5- oder 6fachen Volum Alkohol ein höchst angenehmes Aepfelarom besitzt.

Die in gröfster Menge vorhandene Essenz war das *Ananas-Oel* (*pine apple-oil*), welches, wie Ihnen bekannt, nichts Anderes als buttersaures Aethyloxyd ist. Auch diese Verbindung, wie die beiden vorigen, zeigt den angenehmen Geruch erst bei der Verdünnung mit vielem Alkohol. Der Buttersäureäther, der in Deutschland vielfach den schlechteren Rumsorten zugesetzt wird,

dient hier vorzugsweise zur Aromatisirung eines limonadeartigen Getränkes (pine apple-ale). Zu diesem Zweck wird er aber selten aus reiner Buttersäure bereitet, sondern häufig nur durch Verseifung der Butter und Destillation der abgeschiedenen Seife mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol *). Die auf diese Weise gewonnene Flüssigkeit enthält natürlich neben Buttersäure-Aether noch andere Aetherarten, kann aber ohne Weiteres zum Aromatisiren verwendet werden. Die von mir analysirte Probe schien indessen reiner, aus Buttersäure bereiteter Aether zu seyn. Mit Kali zerlegt und in ein Silbersalz verwandelt, gaben

0,4404 Grm. Silbersalz 0,2437 Grm. Silber.

Silberprocente eines buttersauren Silbers:

Theorie	Versuch
55,38	55,33.

Sogenanntes *Cognac-oil* und *Grape-oil* (Traubenöl) waren sowohl von englischen, als auch von französischen und deutschen Ausstellern eingesendet worden. Sie scheinen ziemlich häufig angewendet zu werden, um geringen Brandweinen den beliebten Cognac-Geruch zu ertheilen. Leider waren die ausgestellten Proben zu gering, als dafs sich eine genauere Untersuchung mit diesen Oelen hätte anstellen lassen. Namentlich war von dem Cognacöl nur wenig vorhanden; aus der ganzen Probe schieden sich auf Zusatz von Wasser nur wenige Tropfen aus, welche überdiefs eine Mischung waren. Das Traubenöl ist jedenfalls eine Amylverbindung, in vielem Alkohol gelöst, denn mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt lieferte das durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreite Oel Amylschwefelsäure, welche durch die Analyse des Bariumsalzes identificirt wurde.

1,2690 Grm. amylschwefelsaures Barium gaben 0,5815 Grm. schwefelsaures Barium.

Diefs entspricht 45,82 pC. schwefelsaurem Barium.

---

*) Vergl. diese Ann. XLIX, 359. D. R.

Das von Cahours und neuerdings wieder von Kekulé analysirte krystallisirte amylschwefelsaure Barium mit 2 Aeq. Wasser enthält 45,95 pC. schwefelsaures Barium. Es ist gewifs bemerkenswerth, dafs wir hier einen Körper, der wegen seines unerträglichen Geruchs mit der gröfsten Sorgfalt aus dem Brandwein entfernt wird, in veränderter Form wieder zur Aromatisirung desselben Getränkes verwendet sehen.

Noch mufs ich des *künstlichen Bittermandelöls* gedenken. Mitscherlich, als er im Jahre 1834 das Nitrobenzol entdeckte, hat gewifs nicht geahnt, diesen Körper nach zwanzig Jahren in beträchtlicher Menge auf einer Industrie-Ausstellung zu finden. Zwar machte er schon damals auf die bemerkenswerthe Aehnlichkeit aufmerksam, welche der Geruch des Nitrobenzols mit dem des Bittermandelöls hat, allein die einzigen Quellen für die Darstellung des Benzols zu jener Zeit, nämlich das Oel des comprimirten Gases und die Destillation der Benzoësäure, waren viel zu kostspielig, und schlossen jeden Gedanken aus an die Anwendung des Nitrobenzols als Surrogat für Bittermandelöl. Indessen gelang es mir, wie Sie sich erinnern, im Jahr 1845 mittelst der bekannten Anilinreaction die oft vermuthete Gegenwart des Benzols in dem gewöhnlichen leichten Steinkohlentheeröle aufs Bestimmteste nachzuweisen, und 1849 zeigte C. B. Mansfield durch eine sorgfältige Untersuchung, dafs sich das Benzol ohne Schwierigkeit und in grofser Menge aus dem Steinkohlentheeröl gewinnen läfst. In seiner Abhandlung *), welche manche bemerkenswerthe Details über die praktischen Anwendungen des Benzols enthält, ist auch der Möglichkeit gedacht, dafs man nunmehr das wohlriechende Nitrobenzol in gröfserer Menge erhalten könne. Wie die Ausstellung gezeigt, hat die Industrie diese Bemerkung nicht ungenützt gelassen.

---

*) Chem. Soc. Qu. J. I, 244, und diese Annalen LXIX, 162.

Unter den französischen Parfümerien fanden sich unter der Bezeichnung *künstliches Bittermandelöl* und unter dem Phantasie-Namen *Essence de Mirbane* verschiedene Proben von Oelen, welche sich bei genauerer Prüfung als mehr oder minder reines Nitrobenzol erwiesen. Ich war nicht im Stande, genaue Erkundigungen über die Ausdehnung dieser Fabrikation einzuziehen, jedoch scheint dieselbe nicht unbeträchtlich zu seyn. Hier in London namentlich werden ziemliche Mengen dieses künstlichen Bittermandelöls dargestellt. Der benutzte, sehr einfache Apparat ist von Herrn Mansfield angegeben. Er besteht aus einer grofsen Glasserpentine, deren oberes Ende sich gabelförmig in zwei Röhren spaltet, welche mit Eingiefstrichtern versehen sind. In den einen dieser Trichter fliefst langsam ein Strahl concentirtes Salpetersäure, während der andere zur Aufnahme des Benzols (welches zu diesem Ende natürlich nicht absolut rein zu seyn braucht) bestimmt ist. An dem Vereinigungspunkt der Trichterröhren treffen die beiden Körper zusammen, die gebildete chemische Verbindung kühlt sich beim Durchfliefsen durch die Serpentine hinreichend ab, und braucht nur noch mit Wasser und zuletzt mit etwas verdünntem kohlensaurem Natron gewaschen zu werden, um für den Gebrauch fertig zu seyn. Das Nitrobenzol, obwohl in seinen physikalischen Eigenschaften dem Bittermandelöl sehr nahe stehend, hat indessen doch einen etwas abweichenden Geruch, der von geübter Nase leicht erkannt wird. Indessen dient es sehr zweckmäfsig zum Parfümiren der Seife, und dürfte auch in der Conditorei und für unsere Kochkunst vielfacher Anwendung fähig seyn. Für letztern Zweck hat es namentlich den Vortheil vor dem Bittermandelöl, dafs es keine Blausäure enthält.

Aufser den genannten waren noch viele andere ähnliche Producte ausgestellt, allein die meisten waren zu complicirter Art und in zu geringer Menge vorhanden, als dafs sich die Zusammensetzung mit Sicherheit hätte ermitteln lassen. Bei

sehr vielen dieser Essenzen war überdiefs die Aehnlichkeit mit den angegebenen Aromen äufserst zweifelhaft.

Die Anwendung der organischen Chemie auf die Parfümerie ist noch neu; und es läfst sich erwarten, dafs eine genauere Durchsicht der bekannten und täglich bekannt werdenden Aether oder ätherähnlichen Verbindungen zu weiteren Ergebnissen führen wird. Die interessanten Capryläther, welche Herr Bouis neuerdings entdeckt hat, sind vielfach durch einen äufserst aromatischen Geruch ausgezeichnet — das essigsaure Caprylоxyd z. B. besitzt einen ebenso intensiven als angenehmen Geruch —, und versprechen, wenn sie anders sich in gröfserer Menge werden darstellen lassen, der Parfümerie neue Materialien zu liefern.

Chemische Untersuchung der Schwefelquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau;

von *H. Will*.

Die qualitative Analyse des Wassers ergab folgende Bestandtheile :

Basen	Säuren oder sie vertretende Körper
Kali	Schwefel (als Schwefelnatrium)
Natron	Schwefelsäure
Lithion	Kohlensäure
Strontian (Spur)	Phosphorsäure
Kalk	Chlor
Magnesia	Brom
Eisenoxydul	Jod } Spuren
Manganoxydul (Spur)	Fluor } Spuren
Thonerde	
Ammoniak (Spur)	Kieselerde

Organische Substanz.

Das vollkommen klare, nur wenig perlende Wasser setzt beim Einkochen alle erdigen Salze ab und reagirt dann stark alkalisch. Der lösliche Theil des eingekochten Wassers enthält dann nur Salze von Kali, Natron und Lithion nebst organischer Substanz. Das Jodnatrium, der kohlensaure Strontian und Fluorcalcium wurden in dem löslichen und unlöslichen Theil der Mutterlauge nachgewiesen, welche Herr Medicinalassessor Jung von Hochheim mit grofser Sorgfalt bereitete.

Verdampft man den löslichen Theil der Mutterlauge nach der Neutralisation mit Salzsäure zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und behandelt den verdampften alkoholischen Auszug alsdann mit einer Mischung von wasserfreiem Aether und Alkohol, so löst sich *Chlorlithium* auf, erkennbar an der purpurrothen Flamme des darüber entzündeten Alkohols. Schüttelt man die Mutterlauge mit Chlorwasser und Aether, so färbt sich letzterer von aufgenommenem *Brom* gelb. Das *Jod*, welches nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, wurde nachgewiesen, indem eine gröfsere Menge der Mutterlauge zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Auszug noch einmal verdampft und wieder mit Alkohol behandelt wurde. Diese Auflösung zeigte, nach der Entfernung des Alkohols, mit Stärkmehlkleister und Salpetersäure die bekannte Jodreaction. — Aus mehreren mit einer titrirten Jodlösung angestellten Bestimmungen des Schwefelnatriumgehaltes ergab sich, dafs das in Krügen versendete Wasser nahezu [illegible] seines ursprünglichen Gehalts an Schwefelnatrium verloren hatte.

Die in gewöhnlicher Weise ausgeführte quantitative Analyse gab die folgenden Resultate :

a) In 1000 Theilen:

Kohlensaures Natron . .	0,33005	
Chlornatrium	0,28674	
Bromnatrium	0,00066	
Schwefelnatrium . . .	0,01654	= 0,0072
Schwefelsaures Kali . .	0,03740	Schwefel-
Chlorkalium	0,02422	wasserstoff
Kohlensaures Lithion . .	0,00670	
Kohlensaurer Kalk . .	0,25651	
Kohlensaure Magnesia .	0,21633	
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00205	
Phosphorsaure Thonerde	0,00119	
Kieselerde	0,01585	
Organische Substanz . .	0,06368	
	1,25792.	

Jodnatrium	Spuren	
Fluorcalcium	Spuren	
Kohlensaures Manganoxydul	Spuren	
Kohlensaurer Strontian . .	Spuren	
Ammoniak	Spuren	
Freie Kohlensäure		0,47008.

Ein Liter Wasser enthält bei der Temperatur der Quelle (13°,72 C.) 248 CC. kohlensaures Gas.

Ein Liter Wasser enthält (wenn man den Schwefel des Schwefelnatriums auf Schwefelwasserstoffgas berechnet) bei der Temperatur der Quelle (13°,72 C.) 4,8 CC. Schwefelwasserstoffgas.

b) In einem Pfunde = 16 Unzen = 7680 Gran:

	In Granen
Kohlensaures Natron . .	2,5347
Chlornatrium	2,2021
Bromnatrium	0,0050
Schwefelnatrium . . .	0,1270
Schwefelsaures Kali . .	0,2872
Chlorkalium	0,1858
Kohlensaures Lithion . .	0,0514
Kohlensaurer Kalk . . .	1,9699
Kohlensaure Magnesia .	1,6614
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0157
Phosphorsaure Thonerde .	0,0091
Kieselerde	0,1217
Organische Substanz . .	0,4890
	9,6600.

Jodnatrium	Spuren	
Fluorcalcium		
Kohlensaures Manganoxydul		
Kohlensauren Strontian . .		
Ammoniak		
Freie Kohlensäure		3,6102.

1 Pfund Wasser (= 16 Unzen = 32 Cub.-Zoll) enthält bei der Temperatur der Quelle (13°,7 C.) kohlensaures Gas 7,93 Cub.-Zoll.

Ueber einige Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure;

von *S. Baup* *).

Gottlieb **) hat vor Kurzem eine erste Abhandlung über die isomeren Säuren veröffentlicht, in welcher er eine neue Säure beschreibt, die sich bei der Einwirkung von sehr schwacher Salpetersäure auf Citraconsäure bildet; concentrirte Salpetersäure ergab ihm mehrere andere Producte, welche er später genauer beschreiben will.

Ich habe mich mit diesem Gegenstande schon vor mehreren Jahren beschäftigt, wo ich die Einwirkung der Salpetersäure auf mehrere organische Säuren untersuchte; ich hatte erkannt, dafs die mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure die Citraconsäure in eine neue Säure umwandelt, welche mit dieser isomer ist; dafs hingegen die concentrirte Salpetersäure eine sehr energische Einwirkung auf die Citraconsäure ausübt und dabei unter andern Producten eine ölige Flüssigkeit giebt, aus

*) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 192.

**) Diese Annalen LXXVII, 265.

welcher ich zwei Körper darstellte, die mir neu zu seyn schienen und deren Untersuchung ich begonnen hatte, als Mangel an Substanz und Zeit mich diese Arbeiten aufzuschieben veranlafste. Da die Untersuchung von Gottlieb inzwischen erschienen ist, glaubte ich die meinige nicht wieder aufnehmen zu müssen, sondern gebe hier von meinen früheren Beobachtungen die noch nicht mitgetheilten als einen Beitrag oder als eine Fortsetzung zu Gottlieb's Untersuchung.

Gottlieb giebt von der neuen Säure folgende Eigenschaften an: sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber sehr löslich in heifsem; sie krystallisirt in feinen Nadeln; sie ist löslich in Alkohol; sie schmilzt bei 208° zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt bei einer um einige Grade höheren Temperatur unzersetzt; nach dem Schmelzen nimmt sie bei dem Erkalten krystallinisches Gefüge an; ihr Dampf reizt und erregt Husten; ihre Zusammensetzung ist die der Citraconsäure. Die einzige Verbindung dieser Säure, das Silbersalz, wovon er eine Analyse mittheilt, bestätigt diese Ansicht.

Den eben erwähnten Eigenschaften will ich die folgenden zufügen. Diese Säure, welche ich *Citracartsäure* *) genannt habe, löst sich in 38 Theilen Wasser bei 14°, und in 29 Theilen Wasser bei 22°. Bei der letzten Temperatur löst sie sich in 2,6 Theilen 88procentigen Weingeists. Sie ist auch in Aether löslich. Läfst man sie aus Alkohol krystallisiren, so erhält man sie in Form durchsichtiger gedrückter Prismen.

Sie kann schon vor dem Schmelzen sublimiren. In einem Platinlöffel erhitzt und angezündet verbrennt sie mit blauer Flamme, ohne Kohle zu hinterlassen.

Die Lösung der Citracartsäure wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd und durch salpetersaures Quecksilberoxydul

*) Von *Citraconsäure* und *ars, artis;* Gottlieb nannte sie *Mesaconsäure;* ich behalte die Bezeichnung *Citracartsäure* bei, welche an ihren Ursprung und ihre Entstehungsweise erinnert.

weifs gefällt, durch Eisenchlorid in röthlichen Flocken. Essigsaures Bleioxyd bringt darin nach einem Augenblick Krystallisation hervor.

Die Lösung eines citracartsauren Salzes wird durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Quecksilberchlorid gefällt.

Da die Citracartsäure mit der Citraconsäure isomer ist, so ist sie es auch mit der Itaconsäure (Citricinsäure) und mit der Lipinsäure.

Im Folgenden bespreche ich einige von den Verbindungen dieser Säure, die ich untersucht habe.

Citracartsaures Kali. — Das neutrale Salz ist sehr zerfliefslich. Das zweifach-saure Salz krystallisirt in kleinen glimmerähnlichen Blättchen, ist in einigen Theilen Wasser löslich, wenig löslich in Alkohol.

Citracartsaures Natron. — Das neutrale Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das zweifach-saure Salz krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, welche sich an der Luft nicht verändern.

Citracartsaures Ammoniak. — Das neutrale Salz ist nicht krystallisirbar. Das zweifach-saure Salz krystallisirt in sehr kleinen Prismen, deren Enden dreiflächig zugespitzt sind; es ist in 8 Theilen Wasser bei 15° löslich. Durch die Neutralisation erhielt ich für das Aequivalentgewicht desselben die Zahlen 146,3 und 145. Die Zusammensetzung dieses zweifach-sauren Salzes kann auf folgende Art dargestellt werden:

1 Aeq.	Ammoniak	17	11,56
2 „	Säure	112	76,19
2 „	Wasser	18	12,25
		147	100,00.

Citracartsaurer Baryt. — Das neutrale Salz bildet durchsichtige zusammengedrückte vierseitige Prismen oder vierseitige

Tafeln, welche sich an der Luft nicht verändern; nur wenn diese sehr trocken ist oder die Krystalle schwach erwärmt werden, verwittern dieselben; sie nehmen dann an freier Luft ihr Krystallisationswasser wieder auf. Bei der Zersetzung durch Hitze bläht sich das Salz bis zu dem Fünffachen seines anfänglichen Volums auf:

2,411 dieses Salzes verloren bei dem Trocknen 0,508 Wasser oder 21,07 pC., und gaben bei dem Glühen 1,407 kohlensauren Baryt oder 45,35 pC.

2,259 verloren 0,482 Wasser oder 21,34 pC., und gaben 1,320 kohlensauren Baryt oder 45,39 pC.

2,134 verloren 0,451 Wasser oder 21,13 pC., und gaben 1,248 kohlensauren Baryt oder 45,43 pC.

Die berechnete Zusammensetzung dieses neutralen Salzes ist somit:

1 Aeq.	Baryt	76,6	45,44
1 „	Säure	56,0	33,21
4 „	Wasser	36,0	21,35
		168,6	100,00.

Der *zweifach-citracartsaure Baryt* bildet kleine Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern.

1,448 dieses zweifach-sauren Salzes gaben bei dem Glühen 0,683 kohlensauren Baryt oder 36,64 pC.; 1,347 gaben 0,638 kohlensauren Baryt oder 36,79 pC.

Berechnet:

1 Aeq.	Baryt	76,6	37,07
2 „	Säure	112,0	54,21
2 „	Wasser	18	8,72
		206,6	100,00.

Citracartsaurer Kalk. — Er zeigt sehr kleine nadelförmige Krystalle, welche durch ihre Vereinigung weiße faserige Krusten bilden; er löst sich in 16½ Theilen Wasser bei 20°; er ist unlöslich in Alkohol. Sein Krystallisationswasser verliert er erst

bei etwas erhöhter Temperatur und nimmt es an der Luft wieder auf. Bei der Zersetzung durch Hitze bläht er sich weniger auf als das Barytsalz.

1,009 Salz gaben beim Glühen 0,304 Kalk oder 30,13 pC. Die berechnete Zusammensetzung ist:

1 Aeq.	Kalk	28	30,11
1 „	Säure	56	60,21
1 „	Wasser	9	9,68
		93	100,00.

Citracartsaures Bleioxyd. — Das *neutrale Salz* wird erhalten durch Mischung der Lösungen eines neutralen citracartsauren Salzes und von essigsaurem Bleioxyd; der weifse molkige Niederschlag, welcher zuerst erscheint, verwandelt sich nach und nach in kleine Krystalle. Sind die Lösungen sehr verdünnt, so scheidet sich das Salz langsam in sehr kleinen durchsichtigen Krystallen ab, welche kurze, zusammengedrückte Prismen sind.

0,922 des getrockneten Salzes hinterliefsen bei dem Glühen 0,579 Rückstand, welcher 0,485 metallisches Blei enthielt; das macht 0,61623 Bleioxyd oder 66,83 pC.

1,141 desselben Salzes liefsen 0,723 Rückstand, worin 0,486 metallisches Blei; mithin 0,76031 Bleioxyd oder 66,63 pC.

Das bei dem Trocknen ausgetriebene Wasser betrug 7,9 bis 8,2 pC.; da indefs dieses Brüche von Aequivalenten ergiebt und das Salz möglicher Weise verwittert seyn konnte, gebe ich hier nur die Zusammensetzung des getrockneten oder wasserfreien Salzes:

1 Aeq.	Bleioxyd	112	66,67
1 „	Säure	56	33,33
		168	100,00.

Das *zweifach-saure Salz* wird durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu Citracartsäure dargestellt; je nach dem Grad der Verdünnung der Flüssigkeit scheidet es sich mehr oder

weniger schnell in kleinen prismatischen Krystallen ab, welche an jedem Ende zugespitzt sind. Erhitzt bläht es sich unter Zersetzung auf, was das neutrale Salz nicht thut.

1,000 des zweifach-sauren Salzes liefsen bei dem Glühen 0,457 Rückstand, worin 0,246 metallisches Blei; mithin 0,4790 Bleioxyd oder 47,90 pC.

1 Aeq.	Bleioxyd	112	48,07
2 „	Säure	112	48,07
1 „	Wasser	9	3,86
		233	100,00.

Wird dreifach-basisches essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung eines neutralen citracartsauren Salzes gesetzt, so bildet sich ein flockiger oder pulverförmiger Niederschlag, dessen Volum nach einiger Zeit bedeutend abnimmt. Dieses *basische Salz* verliert bei dem Trocknen etwa 6 pC. Wasser, ehe es sich gelb färbt. 1,000 dieses Salzes gaben bei dem Glühen 0,678 Rückstand, worin 0,592 metallisches Blei; mithin 0,7235 Bleioxyd oder 72,35 pC. Nach diesem Einen Versuch könnte man annehmen, dieses Salz enthalte 2 Aequivalente Bleioxyd und 3 Wasser auf 1 Säure, und es als zweifach-basisches citracartsaures Bleioxyd betrachten.

Citracartsaures Kupferoxyd. — Durch Mischung der Lösungen von essigsaurem Kupferoxyd und Citracartsäure erhalten; je nach dem Grade der Concentration scheiden sich mehr oder weniger schnell sehr kleine körnige Krystalle von intensiv himmelblauer Farbe ab; dieses ist das neutrale Salz.

1,000 lufttrocknes Salz gaben bei dem Glühen 0,348 Kupferoxyd oder 34,80 pC.

0,528 desselben Salzes verloren bei dem Trocknen 0,082 Wasser oder 15,53 pC., und liefsen bei dem Glühen 0,185 Kupferoxyd oder 35,03 pC.

Man kann somit für dieses Salz folgende Zusammensetzung annehmen :

1 Aeq.	Kupferoxyd	40	35,09
1 „	Säure	56	49,15
2 „	Wasser	18	15,79
		114	100,00.

Bei der Zersetzung eines neutralen citracartsauren Salzes mit essigsäurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man, zugleich mit dem obigen neutralen Salze, ein basisches, blafsgrünes, an der Luft stark verwitterndes Salz.

Das ölige Product, welches durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Citraconsäure entsteht und dessen oben erwähnt wurde, wird bei dem Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse, welche bei dem Kochen im Wasser einen aromatischen, dem der Münze ähnlichen Geruch verbreitet und der Flüssigkeit einen süfsen Geschmack mittheilt.

Nach anhaltendem Sieden mit erneuertem Wasser wurde diese krystallinische Masse in der Wärme mit 88procentigem Alkohol behandelt, aus welchem beim Erkalten sich zwei weifse krystallinische Substanzen absetzten, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennen liefsen. Ich will sie vorläufig als *Eulyt-Substanz* und *Dyslyt-Substanz* (leichtlösliche und schwerlösliche) unterscheiden. Diese Nitro-Verbindungen sind weifs oder farblos, geruchlos und geschmacklos.

Die *Eulyt-Substanz* krystallisirt aus Alkohol in weifsen, gestreiften, seidenartig glänzenden Prismen; aus Aether scheidet sie sich in kleinen durchsichtigen, stark glänzenden Krystallen ab. 88procentiger Alkohol löst sie leicht in der Wärme auf; bei 10° sind 170 Theile desselben dazu nöthig. Wasser löst bei derselben Temperatur nur ein Zehntausendtheil seines Gewichts davon auf. In siedendes Wasser geworfen schmilzt diese Substanz zu durchsichtigen Kügelchen; bleiben diese Kügelchen nach dem Erkalten weich und durchscheinend, so genügt eine Berührung, sie sogleich undurchsichtig und hart zu machen. Nach dem Schmelzen erstarrt die Eulytsubstanz bei dem Erkalten

zu einer blättrig-krystallinischen Masse; längere Einwirkung der Wärme läfst sie diese Eigenschaft verlieren. Bei verstärkter Hitze verflüchtigt sie sich vollständig, unter Verbreitung eines Geruchs, der dem des Amyrins ähnlich ist. Bei Erhitzen in einem Röhrchen bemerkt man rothe salpetrige Dämpfe; angezündet verbrennt sie mit Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Wärme auf; der gröfsere Theil krystallisirt beim Erkalten heraus.

Die *Dyslyt-Substanz* krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln, welche vierseitige sehr zerbrechliche Prismen sind. Sie krystallisirt auch aus der ätherischen Lösung in Nadeln. Bei 10° sind fast 2200 Theile 88procentigen Alkohols nöthig, um 1 Theil Dyslyt-Substanz zu lösen, und nur 1500 Theile 97procentigen Alkohols bei derselben Temperatur. Man kann diese Substanz als unlöslich in Wasser betrachten, da bei 10° etwa 24000 Theile Wasser zu ihrer Lösung nöthig sind. Sie schmilzt nicht in siedendem Wasser; doch bemerkt man nach dem Erkalten des Wassers mittelst einer Loupe darin einen geringen Absatz von sehr kleinen nadelförmigen Krystallen. Zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzen wird sie bei dem Erkalten zu glänzenden Prismen, selbst wenn das Schmelzen ziemlich lange fortgesetzt wurde. Sie verflüchtigt sich gänzlich zu kleinen durchsichtigen Krystallen, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs wie nach Cumin und nach Münze. Sie löst sich auch in Schwefelsäure.

Ueber eine eigenthümliche Zuckerart in den Eicheln; von *Dessaignes* *).

Unter den zahlreichen Entdeckungen, mit welchen Braconnot die organische Chemie bereichert hat, ist gewifs die

*) Compt. rend. XXXIII, 308.

des Milchzuckers in den Eicheln keine der uninteressanteren *).
Allerdings erlaubte ihm die geringe Menge dieser Zuckerart, mit welcher er Versuche anstellen konnte, nicht, definitiv ihre Identität mit dem in der Milch der Thiere vorkommenden Milchzucker darzuthun. Ich habe diese Frage, welche für die Pflanzenphysiologie nicht ohne Interesse ist, zu entscheiden gesucht. Ich stellte einige Gramm dieses Zuckers dar, und die Untersuchung ergab, dafs derselbe eine eigenthümliche Zuckerart ist, eine ganz andere als der Milchzucker, verschieden nach Zusammensetzung und den Eigenschaften von allen andern bekannten Zuckerarten, und dem Mannit und der Dulcose **) am nächsten stehend.

Der Eichelzucker krystallisirt in schönen Prismen, welche vollkommen durchsichtig bleiben, wenn sie sich bei dem Erkalten einer schwachen alkoholischen Lösung bilden. Auf 210° erhitzt, verliert er nichts an Gewicht; bei 235° schmilzt er und stöfst dann Dämpfe aus, welche sich zu einem schwachen krystallinischen Sublimat verdichten. Bei dieser hohen Temperatur wird eine kleine Menge des Zuckers verändert und zu einer schwarzen Substanz; der Rest krystallisirt nach dem Auflösen in Wasser unverändert.

Mit gewöhnlicher Salpetersäure giebt der Eichelzucker in der Wärme nur Oxalsäure, ohne dafs Schleimsäure beigemischt wäre. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben löst er sich ohne Färbung, und bildet eine gepaarte Säure, deren Kalksalz nicht krystallisirt. Mit einer Mischung von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure bildet er eine detonirende Nitrover-

*) Braconnot (Ann. chim. phys. [3] XXVII, 392) fand in den Eicheln eine krystallisirbare Zuckerart, welche er als mit dem Milchzucker identisch oder doch demselben sehr nahe stehend betrachtete; mit Salpetersäure gab ihm dieselbe indefs keine Schleimsäure. D. R.

**) Diese Annalen LXXVI, 358. D. R.

bindung, welche das Ansehen eines weißen Harzes hat, unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol ist, aber nicht krystallisirt und sich hierdurch vom Nitro-Mannit unterscheidet.

Die wässerige Lösung dieser Zuckerart kann einige Zeit hindurch mit Aetzkali erhitzt werden, ohne sich zu färben oder den Geruch nach Caramel auszustoßen. Sie löst sehr wenig Kalk, aber leicht Baryt. Mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gemischt kann sie lange Zeit hindurch gekocht werden, ohne daß Reduction des Kupferoxyds eintritt. Erwärmt man sie mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali, so ist selbst nach ¼stündigem Kochen kaum eine sichtbare Spur von Kupferoxydul niedergeschlagen. Sie wird durch basisch-essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, aber auf Zusatz von Ammoniak in der Wärme bildet sich ein reichlicher Niederschlag, welcher bei dem Erkalten nicht krystallinisch wird.

Der Eichelzucker erleidet, mit Bierhefe versetzt, nicht die geistige Gährung. Mit Caseïn und Wasser gemengt, und während eines Sommermonats der Fäulniß überlassen, bildete er keine Milchsäure, und ich fand ihn anscheinend ganz und gar unverändert.

Zwei Verbrennungen mittelst Kupferoxyd und chlorsauren Kalis gaben :

	I.	II.		berechnet
Kohlenstoff	43,60	43,88	C_{12}	43,90
Wasserstoff	7,60	7,47	H_{12}	7,31
			O_{10}	48,79.

Wie man sieht, ist dieses die Zusammensetzung des Mannits, *minus* der Elemente des Wassers. Um das Aequivalent des Eichelzuckers festzustellen, löste ich eine der Formel $C_{12}H_{12}O_{10}$ entsprechende Menge dieses Zuckers und 2 Aequivalente Baryt zusammen auf; bei dem Erkalten krystallisirte eine große Menge Barythydrat. Zusatz von Alkohol brachte eine neue Krystallisation von Barythydrat hervor, und es blieb eine wenig gefärbte,

fast gummiartige Lösung, welche nicht krystallisirte und in dem luftleeren Raume trübe wurde. So getrocknet enthielt diese Verbindung 29,41 pC. Baryt, und bei dem Erhitzen auf 150° verlor sie 5,92 pC. Wasser. Diese Zahlen stimmen ziemlich mit der Formel

$$C_{12}\ H_{12}\ O_{10},\ BaO,\ 2\ HO,$$

welche 29,56 pC. Baryt und 7,48 pC. Wasser verlangt. Die Differenz zwischen dem berechneten und dem durch den Versuch gefundenen Wasser beruhte, wie ich mich überzeugte, darauf, dass die Substanz eine kleine Menge Kohlensäure angezogen hatte.

Der Eichelzucker ist somit eine besondere und wohl charakterisirte Zuckerart, und sollte einen (andern) Namen haben; ich überlasse es Hrn. Braconnot, der ihn entdeckte, ihm diesen zu geben.

Vorkommen des Propylamins in Chenopodium vulvaria;

von *Dessaignes* *).

Lassaigne und Chevallier fanden in einer früheren Untersuchung, dafs eine lebende Pflanze, Chenopodium vulvaria, kohlensaures Ammoniak enthält. Die Aehnlichkeit zwischen dem Geruch dieser Pflanze und dem einer der Basen, welche von dem Ammoniak sich ableiten und durch Wurtz, Anderson und

*) Compt. rend. XXXIII, 358. Nach einer vorläufigen Mittheilung von Th. Wertheim in den Sitzungsberichten der Wiener Academie ist in dem Destillat, welches bei der Destillation der Salzlake von Häringen mit einer mäfsigen Quantität Aetzkali erhalten wird, neben Ammoniak eine sehr bedeutende Menge von Propylamin enthalten.

D. R.

Wertheim entdeckt wurden, — ich meine das Propylamin — liefs mich schon vor zwei Jahren vermuthen, dafs sich Propylamin in Chenopodium vulvaria finden könne. Ich konnte dieses Jahr eine hinlänglich grofse Menge dieser Pflanze sammeln, um den Versuch über meine Vermuthung entscheiden zu lassen.

Ich unterwarf etwa 40 Kilogramm dieser Pflanze in verschiedenen Operationen, bald mit Zusatz von schwacher Aetzkalilösung, bald mit Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron, der Destillation. Das Destillat wurde mit Salzsäure gesättigt und zur Trockne eingedampft, dann mit starkem Alkohol behandelt, welcher eine grofse Menge Chlorammonium ungelöst liefs. Die alkoholische Lösung wurde mittelst Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und in einer kleinen Menge siedenden Wassers gelöst; die beim Erkalten sich ausscheidenden grofsen orangerothen Krystalle eines Doppelsalzes von Platin und einer organischen Basis wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren von einer kleinen Menge noch beigemischten Ammoniumplatinchlorids befreit.

Noch ein anderes Verfahren kann angewendet werden, um ein Salz dieser Base frei von Ammoniak zu erhalten; es besteht darin, das noch unreine salzsaure Salz mittelst Goldchlorid zu fällen, und den Niederschlag in heifsem Wasser zu lösen, aus welcher Lösung sich bei dem Erkalten ein schönes orangegelbes Doppelsalz absetzt, welches dem Chlorammonium ähnlich federförmig gruppirte Krystalle bildet.

Das salzsaure Salz dieser Base ist zerfliefslich; doch krystallisirt es bei starker Concentration in verlängerten Prismen; es krystallisirt auch durch Sublimation. Seine wässerige Lösung entwickelt auf Zusatz von Kali einen Geruch nach Ammoniak und zugleich nach Laberdan oder gekochten Krebsen; sie schmeckt wie Kochsalz, welches zum Einsalzen von Laberdan diente.

Ich habe das wohlgereinigte Platindoppelsalz folgenden Analysen unterworfen :

1) 0,451 gaben bei dem Glühen 0,167 Platin.

2) 0,503 gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,304 Kohlensäure und 0,210 Wasser.

3) 0,4545 gaben mit Natronkalk geglüht eine Menge Ammoniak, welche 0,0235 Stickstoff entspricht.

4) 0,396 gaben, mittelst glühenden Kalks zersetzt, 0,647 Chlorsilber.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des Propylaminplatinchlorids wohl überein, und geben, auf 100 berechnet:

	Gefunden		Berechnet
C	13,93	C_6	13,57
H	3,91	H_{10}	3,77
N	5,10	N	5,28
Cl	40,50	Cl_3	40,17
Pt	37,02	Pt	37,19.

Weiter gaben 0,328 des Golddoppelsalzes 0,162 Gold oder 49,39 pC.; die Rechnung verlangt 49,62.

Das Propylamin existirt also fertig gebildet in einer lebenden Pflanze gleichzeitig mit Ammoniak, und ich halte diefs dadurch für bewiesen, dafs es sich so leicht bei der Destillation von Chenopodium vulvaria mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron entwickelt. Seine Gegenwart in dieser Pflanze coincidirt mit der einer grofsen Menge einer Proteïnsubstanz, welche durch Erwärmen coagulirbar ist.

Ueber die Einwirkung der Rothglühhitze auf Alkohol und Essigsäure;

von *M. Berthelot* *).

Werden organische Substanzen von hohem Atomgewicht der Rothglühhitze unterworfen, so entstehen zweierlei Producte; die

*) Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 295.

einen sind je nach der Art der zersetzten Substanz besondere, die andern der Zersetzung der Mehrzahl dieser Substanzen gemeinsam. Die letztern finden sich vorzugsweise reichlich in dem Steinkohlentheer; dahin gehören Naphtalin, Benzol, Phensäure u. a.; sie sind begleitet von Essigsäure und von Kohlenwasserstoffen, welche mit dem ölerzeugenden Gas isomer sind oder nicht. Diese bei hoher Temperatur gebildeten Körper treten im Allgemeinen auf, wenn zusammengesetztere Substanzen durch Hitze zersetzt werden. Ich hielt es für wichtig, sie auch in den Zersetzungsproducten zu suchen, welche die Dämpfe von Substanzen mit einfacheren Formeln und weniger hohem Atomgewicht bei der Rothglühhitze geben. Diese Untersuchung bietet dann ein besonderes Interesse dar; in der That sind die Formeln jener Zersetzungsproducte complicirter und ihr Atomgewicht höher; es ist also nach meiner Ansicht von Interesse, festzustellen, ob eben solche Zersetzungsproducte durch Erhitzung einfacherer Substanzen gebildet werden. Ihre Bildung ließe sich dann nicht nach einem einfachen Zersetzungsschema erklären.

Ich habe zu dieser Untersuchung den Alkohol und die Essigsäure gewählt.

Die Bildung von Naphtalin bei dieser Zersetzung des Alkohols wurde in bestimmter Weise durch Saussure angezeigt, nachdem schon Priestley und Vauquelin etwas davon wahrgenommen hatten; auch Thénard beschäftigte sich mit der Untersuchung des krystallinischen Körpers, welcher so aus dem Alkohol entsteht. Reichenbach bezeichnete zuerst den unter diesen Umständen erhaltenen Körper als identisch mit Naphtalin; Regnault bemerkte gleichfalls die Bildung desselben bei der Zersetzung der Flüssigkeit der holländischen Chemiker durch Kalk.

I. Zersetzung des Alkohols.

Ich liefs etwa 150 Grm. 40grädigen Alkohols durch ein Porcellanrohr streichen, welches mit Bimsstein angefüllt und in

einer Länge von 4 bis 5 Decimeter lebhaft rothglühend war. Die Producte wurden durch eine Reihe erkalteter Flaschen geleitet. Die eine der letztern enthielt rauchende Salpetersäure und war so vorgerichtet, dafs die salpetrigen Dämpfe mit den Korken nicht in Berührung kommen konnten; die andern enthielten Wasser und verschiedene Reagentien.

Nach beendigter Operation stellte ich die Bildung folgender Körper fest:

1) *Naphtalin.* — In der zweiten erkalteten Flasche hatten sich dünne farblose Blättchen abgesetzt, welche bei gewöhnlicher Temperatur in einer verschlossenen Röhre flüchtig waren; sie zeigten in hohem Grade den Geruch des Naphtalins und schmolzen zwischen 75 und 80. Diese Kennzeichen lassen, wie es mir scheint, keinen Zweifel an der Bildung von Naphtalin, welche übrigens schon früher festgestellt war.

2) *Benzol.* — Die Salpetersäure war grün geworden und gab mit Wasser einen Niederschlag; sie roch, wie auch die fünf oder sechs folgenden Flaschen, stark nach bittern Mandeln; dieser Geruch ist bekanntlich der des Nitrobenzols.

Wenn die Gegenwart von diesem die Ursache des Geruchs ist, so mufs man Anilin aus dem erstern darstellen können. Folgenderweise verfuhr ich bei der Darstellung und Aufsuchung dieser Base: Die Säure wurde mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, in etwas Aether gelöst und die Lösung im Wasserbad verdunstet. Ich erhielt so ein Gemenge eines krystallinischen festen Körpers und einer röthlichen Flüssigkeit, welche stark nach bittern Mandeln roch. Das Gemenge wurde in etwas Alkohol gelöst, und nach Hofmann's Verfahren ein Stückchen Zink und etwas Salzsäure zugesetzt. Der Wasserstoff soll bekanntlich im Entstehungszustand auf die Nitroverbindungen reducirend einwirken und sie zu den correspondirenden Basen umwandeln. Nach Beendigung der Gasentwicklung war die

Flüssigkeit sehr dunkel gefärbt; ich verdünnte sie mit Wasser und setzte etwas Ammoniak bis zur Fällung von Zinkoxyd zu. Das Filtrat war fast farblos und roch nach Anilin; schwach angesäuert zeigte es auf Zusatz von Chlorkalk die characteristische violette Färbung des Anilins.

Diese Thatsachen, nämlich der Geruch und die Kennzeichen des Nitrobenzols und die Darstellung von Anilin, thun dar, dafs Benzol sich unter den Zersetzungsproducten des Alkohols befindet.

Der feste Körper, welcher das Nitrobenzol begleitet, scheint Nitronaphtalin zu seyn; um dieses zu beweisen, genügt es, Naphtalidam daraus darzustellen. Zu diesem Ende behandelt man einen Theil der alkoholischen Lösung der Nitroverbindungen bei Siedehitze mit Schwefelammonium, bis sich Schwefel abscheidet. Nach dem Filtriren und Sättigen mit einer Säure zeigt sich der Geruch des Naphtalidams. Der andere Theil der alkoholischen Lösung, auf welchen Wasserstoff im Entstehungszustand einwirkte, zeigte übrigens nach dieser Behandlung den Dichroismus, welcher den verdünnten Lösungen dieser Base eigenthümlich ist. Die dunkle Färbung, welche die Flüssigkeit annahm, scheint durch diesen an der Luft sich so leicht verändernden Körper hervorgebracht worden zu seyn; die Entfärbung beruhte ohne Zweifel darauf, dafs durch den Zusatz von Wasser und dann von Ammoniak die gröfste Menge desselben niedergeschlagen wurde.

Es liegt ein neuer Beweis für das Auftreten des Naphtalins in diesen verschiedenen Thatsachen (Geruch, Dichroismus und Färbung, wie sie den Lösungen von Naphtalidam eigenthümlich sind; Gegenwart eines festen Körpers unter den Nitroverbindungen).

3) *Phensäure.* — Das in den ersten Flaschen abgeschiedene Naphtalin war mit einem bräunlichen Oel verunreinigt und meistens von einer erheblichen Menge wässeriger Flüssigkeit begleitet. Diese Flüssigkeit wurde abgegossen, und das Naph-

talin nebst dem anhängenden Oel in Aether gelöst. Bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung in einer Schale verschwand das Naphtalin vollständig. Das zurückbleibende Oel wurde in Aether gelöst und die Lösung im Wasserbad verdunstet, nach Zusatz eines sehr kleinen Stückchens Natron. Dieser Zusatz geschah, um die Phensäure zu fixiren. Ich behandelte den Rückstand mit rauchender Salpetersäure, um die Phensäure in Pikrinsäure umzuwandeln. Nach dem Abdampfen zur Trockne setzte ich etwas Wasser zu, liefs sieden und filtrirte. Die so erhaltene, noch saure Flüssigkeit besafs einen bitteren Geschmack und gab mit salpetersaurem Kali einen krystallinischen gelben Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich war und dessen Menge auf Zusatz von Alkohol sich vermehrte; es war pikrinsaures Kali.

Weiter wirkte die aus den Flaschen abgegossene wässerige Flüssigkeit auf die Haut austrocknend ein; sie schien mit einem durch Salzsäure befeuchteten und dann getrockneten Fichtenspan eine, vielleicht etwas zweifelhafte, bläuliche Färbung zu geben; dieselbe Flüssigkeit gab mit Salpetersäure Pikrinsäure; diefs sind drei der Phensäure eigenthümliche Reactionen.

Es existirt also nach diesen Versuchen unter den Zersetzungsproducten, welche der Alkohol durch Erhitzung giebt, ein flüchtiges Oel, welches eben so flüchtig ist als das von ihm stets begleitete Naphtalin, welches ferner in Aether und in Wasser löslich ist, die Epidermis angreift, durch Natron zurückgehalten wird, mit Salpetersäure Pikrinsäure bildet. Diese drei Kennzeichen scheinen mir die Anwesenheit der Phensäure anzuzeigen.

4) *Essigsäure (?) und Aldehyd.* — Das Wasser in der ersten Flasche ist stark sauer, ohne Zweifel durch Essigsäure. Nach Zusatz eines Ueberschusses von Alkali bildet es an der Luft ein nach gebranntem Zucker riechendes Harz; das bei der Destillation der alkalisch gemachten Flüssigkeit zuerst Ueber-

gehende giebt bei Behandlung mit siedender Salpetersäure Essigsäure; diese beiden Kennzeichen gehören dem Aldehyd zu. Aufserdem scheint ein starker Geruch nach Aldehyd an der Mündung des Porcellanrohrs anzuzeigen, dafs das Aldehyd eines der ersten Producte der Zersetzung ist.

5) *Verschiedene Substanzen.* — Noch andere, weniger bekannte Körper entstehen bei dieser Zersetzung.

a. Die letzten, ganz mit Kohle bedeckten Stücke Bimsstein und der gekrümmte Vorstofs, welcher an die Porcellanröhre befestigt ist, halten einen gelblichen Körper zurück. Dieser ist löslich in Aether; die Lösung ist gelblich, mit einem bläulichen Schein im reflectirten Licht. Diese Eigenschaften finden sich auch an dem, was bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergeht.

b. Bei der Behandlung des dem Naphtalin anhängenden Oels (der Phensäure) mit Salpetersäure bildet sich ein braunrother, in Wasser unlöslicher, deutlich nach Moschus riechender Körper; ähnlich riechende Substanzen (künstlicher Moschus) wurden erhalten durch Behandlung des Bernsteinöls und anderer empyreumatischer Oele mit Salpetersäure.

c. In einer Kalilösung, welche sich noch vor der Salpetersäure in einer Verdichtungsflasche befand, setzte sich eine erhebliche Menge (mehr als 1 Gramm) einer röthlich-gelben, übel und gleichsam knoblauchartig riechenden Substanz ab. Ich habe diesen Geruch an den im Holzgeist enthaltenen Oelen wiedergefunden. Diese Substanz scheint ein Gemenge zweier Körper zu seyn, deren einer flüssig ist. Mit Salpetersäure giebt sie eine nicht flüchtige, geruchlose, krystallinische Nitrosubstanz, welche bei 60° unvollständig schmilzt, was gleichfalls ein Gemenge anzeigt.

6) *Gase.* — Die bei dieser Zersetzung hervorgebrachten Gase riechen stark wie Fischlake; in ihnen ist eine feste Substanz von weifser, gegen das Ende der Operation von gelber

Farbe suspendirt. Diese Gase bilden ein Gemenge, dessen Zusammensetzung in den verschiedenen Zeiten während der Dauer eines Versuchs nahe gleich ist. Sie bestehen etwa zu einem Drittheil aus ölerzeugendem Gas, etwas Wasserstoff und Kohlenoxyd, und wahrscheinlich Sumpfgas. Um die Gegenwart der beiden ersteren Gase nachzuweisen, braucht man nur das Gasgemenge im diffusen Licht mit Chlor zu übersättigen und es dann dem directen Sonnenlicht auszusetzen; man operirt dabei über Salzwasser. Das Kohlenoxyd scheint das einzige verbrennliche Gas zu seyn, welches sich hierbei nicht verändert. In der That konnte ich die Löslichkeit des Rückstands in ammoniakalischem Kupferchlorür constatiren, und ich habe nicht gefunden, dafs sich bei der Einwirkung des Chlors Kohlensäure gebildet habe. Bei dieser Einwirkung bildet sich hingegen eine grofse Menge Anderthalb-Kohlenstoff, was das ölerzeugende Gas charakterisirt.

Dieses sind die Substanzen, welche ich bei dieser Zersetzung beobachten konnte. Die relative Menge für jede derselben zu bestimmen, ist eine Aufgabe, welche ich nicht zu lösen wufste. Obgleich ich vierzehn Waschflaschen anwendete, deren mehrere erkaltet waren oder verschiedene Reagentien enthielten, hatte doch das sich entwickelnde Gas ein Ansehen wie Rauch. In Fläschchen aufgefangen, setzt es erst nach mehreren Minuten die feste Substanz ab, welche darin suspendirt war.

II. Zersetzung der Essigsäure.

Ich brachte 330 Gramm krystallisirtes essigsaures Bleioxyd in eine Retorte, und nach Zusatz einer hinreichenden Menge Schwefelsäure destillirte ich im Sandbad bis zu anfangender Schwärzung der Masse. Hierbei geht der gröfste Theil der Essigsäure unverändert durch das Porcellanrohr. Diese Thatsache ist schon von Trommsdorf bemerkt worden.

1) Naphtalin condensirte sich nur in einer erkalteten U förmigen Röhre, welche an dem Ende des Apparats angebracht war; sein Aussehen und sein Geruch liefsen es nicht verkennen.

2) Es ist durch ein bräunliches Oel verunreinigt, welches bei gleicher Behandlung, wie die des entsprechenden aus Alkohol entstehenden Körpers war, Spuren von pikrinsaurem Kali gab (einen gelben bittern Niederschlag, welchen das salpetersaure Kali in einer schwach angesäuerten Lösung hervorbrachte). Diese Kennzeichen weisen auf *Phensäure*. Man findet sie auch in kleiner Menge in der Flüssigkeit, welche sich in den zwei ersten Flaschen condensirt.

3) *Benzol.* — Die in dem Condensationsapparat enthaltene Salpetersäure giebt mit Wasser einen Niederschlag, welcher, auf einem Filter gesammelt, deutlich nach bitteren Mandeln riecht. Die charakteristische Färbung des Anilins liefs sich, obwohl wenig deutlich, hervorbringen. Es hatte sich also Benzol gebildet.

Das Nitronaphtalin scheint auch hier das Nitrobenzol zu begleiten, denn die alkoholische Lösung der Nitroverbindungen wurde bei ähnlicher Behandlung mit Zink, wie diefs für die Zersetzungsproducte des Alkohols angegeben wurde, stark gefärbt, und nach dem Entfärben durch Wasser und Ammoniak besafs sie den Dichroïsmus, welcher verdünnten naphtalidamhaltigen Flüssigkeiten eigenthümlich ist.

4) *Aceton.* — Die in den beiden ersten Flaschen enthaltene Flüssigkeit, welche hauptsächlich Essigsäure enthielt, wurde im Wasserbade destillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und abermals der Destillation im Wasserbad unterworfen. Sie gab einige Gramm einer Flüssigkeit, welche mir Aceton zu seyn schien. Die Bildung dieser Substanz unter diesen Umständen ist übrigens bereits durch Pelouze und Liebig festgestellt worden. Diese Flüssigkeit enthält keine

Spur Benzol, aber die Behandlung mit Salpetersäure bringt einen deutlichen Geruch nach Moschus hervor.

5) *Verschiedene Substanzen.*

a. Der Vorstoſs und das Ende der Porcellanröhre enthalten eine gelblich-weiſse feste Substanz, deren ätherische Lösung mir keinen Dichroïsmus zu besitzen schien.

b. Das oben besprochene, moschusartig riechende Product, u. s. w.

6) Die Gase besitzen denselben Geruch, wie die bei Zersetzung des Alkohols sich bildenden, aber der Geruch ist hier deutlicher empyreumatisch; sie enthalten Kohlensäure.

Die Schwierigkeiten, die in einem Gasstrom verflüchtigten Substanzen zu verdichten, zeigen sich hier durch eine sonderbare Thatsache: die Essigsäure findet sich bis in die Flüssigkeit, welche mit dem Naphtalin in der U förmig gebogenen Röhre condensirt wird; sie ging aber durch eine erkaltete Flasche, und durch sieben Waschflaschen, deren eine mit Kali gefüllt war; die Flüssigkeit in der letztern war noch nach Beendigung des Versuchs stark alkalisch.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, daſs Substanzen von nicht hohem Atomgewicht, wie Alkohol und Essigsäure, bei Zersetzung in einer rothglühenden Röhre dieselben Kohlenwasserstoffe und dieselben durch die Hitze so unveränderlichen Producte bilden, welche durch trockne Destillation zusammengesetzterer Substanzen, der Steinkohlen, der fetten Oele u. a. entstehen. Diese Producte scheinen sich also stets und wesentlich bei der Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Rothglühhitze zu bilden, und zwar in Folge einer eigenthümlichen Verwandtschaft, einer besonderen Zusammenlagerung der Moleküle. Die Formeln derselben scheinen übrigens aus denen der zersetzten Substanzen keineswegs nach einem einfachen Gesetz ableitbar zu seyn. Ihr Auftreten schlieſst indeſs nicht ein, daſs diese Zersetzungen in allen Fällen ganz auf einerlei Art vor sich

gehen; so zeigt die Zersetzung der Essigsäure einen ganz andern Character als die des Alkohols. Jene Zersetzungsproducte sind wesentlich, aber keineswegs stets vorherrschend.

Der Versuch mit der Essigsäure führt noch zu einer eigenthümlichen Schlufsfolgerung, nämlich dafs die Synthese des Naphtalins, des Benzols und wahrscheinlich auch der Phensäure, die Darstellung derselben aus ihren Elementen, als eine vollendete Thatsache zu betrachten ist. In der That erhält man dieselben aus der Essigsäure. Nun aber gelingt die Synthese der Essigsäure nach verschiedenen Verfahrungsweisen; ich erinnere nur (und dieses Verfahren scheint experimental bis zum Ende durchgeführt zu seyn) an die Mittel, durch welche Kolbe von dem Schwefelkohlenstoff zum Chlorkohlenstoff und von diesem zur Chloressigsäure übergeht. Man weifs, dafs die letztere durch Melsens mittelst Behandlung mit Kaliumamalgam in Essigsäure übergeführt wurde.

Indirecte Methode, Talkerde und Alkalien nebeneinander zu bestimmen;

von Dr. *K. List.*

Um die weitläufigen Operationen zu vermeiden, welche eine wirkliche Trennung von Talkerde, Kali und Natron erfordert, namentlich wenn sie nicht als reine Chlorüre miteinander gemischt sind, habe ich versucht, sie auf indirectem Wege nebeneinander zu bestimmen. Im Folgenden werde ich das Verfahren, das sich mir hierzu als practisch bewährt hat, in dem complicirtesten Falle beschreiben, wie ihn die Analyse eines durch Flufssäure aufgeschlossenen Silicates bietet.

Das nach Ausfällung aller anderen Basen erhaltene Filtrat wird im Wasserbade eingedampft und das trockene Gemenge von schwefelsauren Salzen und Chlorammonium zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze im Platintiegel vorsichtig geglüht. Bei Anwendung eines nach innen convexen Deckels ist es leicht, dabei jeden Verlust zu vermeiden. Da es für das Gelingen der Bestimmung unerläfsliche Bedingung ist, dafs neben Schwefelsäure keine andere Säure vorhanden ist, wird die geglühte Salzmasse mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen und damit von Neuem zur Trockne verdampft. Zur Verwandlung der sauren Salze in neutrale wird alsdann ein Stück kohlensaures Ammoniak in den Tiegel gehalten und dieser bis zum schwachen Rothglühen des Bodens erhitzt; diese Operation wird so lange wiederholt, bis das Gewicht constant bleibt *). Der Inhalt des Tiegels wird nun in Wasser gelöst und in der Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbarium bestimmt; nachdem der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt ist, wird die Magnesia mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron gefällt und auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

Aus diesen 3 Werthen:

der Menge der schwefelsauren Salze = A **),

der darin gefundenen Schwefelsäure = S,

der darin gefundenen Menge Magnesia = m,

wird die in dem Gemenge enthaltene Menge Kali und Natron berechnet. Wird mit S′ die an m gebundene Schwefelsäure

---

*) Dafs reine $Mg\ddot{S}$ bei diesem Verfahren keine Schwefelsäure verliert, überzeugte mich ein directer Versuch.

**) Wenn sich beim Auflösen in Wasser nicht Alles löst, mufs das Ungelöste von A abgezogen werden. Es wird, wenn genau auf die angegebene Weise verfahren ist, höchstens wenige Milligramme betragen und aus Rückständen früher nicht vollständig abgeschiedener Substanzen bestehen.

(die bei kleinen Mengen Magnesia = 2m gesetzt werden kann), und mit s die an Kali und Natron gebundene Schwefelsäure, mit a die in A enthaltene Menge schwefelsaurer Alkalien bezeichnet, so ist

$$a = A - (m + S') \text{ und } s = S - S'.$$

Wird ferner mit $\dot{K}$, $\dot{Na}$ und $\dddot{S}$ das Atomgewicht von Kali, Natron und Schwefelsäure bezeichnet, so findet sich die in dem Gemenge enthaltene Menge von Kali (k) und Natron (n) durch die Formel:

$$k = \frac{\frac{s \,.\, \dot{Na}}{\dddot{S}} + s - a}{\frac{\dot{Na}}{\dot{K}} - 1} \text{ und } n = \frac{\frac{s \,.\, \dot{K}}{\dddot{S}} + s - a}{\frac{\dot{K}}{\dot{Na}} - 1},$$

$$\text{oder } k = \frac{1{,}77829 \,.\, s - a}{-\,0{,}33816} \text{ und } n = \frac{2{,}17595 \,.\, s - a}{0{,}5109}.$$

Die Brauchbarkeit dieser Methode habe ich an einem bekannten Gemenge von schwefelsaurem Kali, Natron und Magnesia erprobt. Nachdem ich mich von der Reinheit der einzelnen Salze durch eine Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes überzeugt hatte, wurden 0,1805 $\dot{K}\dddot{S}$, 0,0725 wasserfreies $\dot{Na}\dddot{S}$ und 0,0605 wasserfreie $\dot{Mg}\dddot{S}$ gemischt und auf die angegebene Weise behandelt. Ich erhielt 0,4762 $\dot{Ba}\dddot{S}$ und 0,0591 $\dot{Mg}^2\ddot{P}$; demnach enthielt das Gemenge:

	Gemischt	Gefunden	Differenz
Kali	0,09765	0,09877	+ 0,0011
Natron	0,03176	0,02999	− 0,0017
Talkerde	0,02039	0,02162	+ 0,0012.

Die Fehlerquellen, durch die die angegebene geringe Differenz bewirkt ist, sind bei dieser Methode jedenfalls viel weniger erheblich, als bei jeder directen Trennungsweise, namentlich da ja die Bestimmung von Schwefelsäure und Talkerde zu den

Operationen gehören, die sich mit der gröfsten Genauigkeit ausführen lassen.

Ueber ein neues Iridiumsalz;

von *C. Karmrodt* und *E. Uhrlaub.*

Bei einer Verarbeitung des Platin-Rückstandes, die wir nach der bekannten Methode, durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Chlorgas, im Laboratorium zu Göttingen vornahmen, erhielten wir zufällig ein früher noch nicht bekannt gewesenes Iridiumsalz, welches, da es grofse, regelmäfsige Krystalle bildet, näher untersucht zu werden verdiente.

Dieses Salz ist eine Verbindung von Iridiumsesquichlorid mit Natriumchlorid und Krystallwasser, zusammengesetzt nach der Formel $Jr^2 Cl^3 + 4 Na Cl + 27 HO$. Es bildet ansehnlich grofse, dunkelbraune, fast undurchsichtige Krystalle, deren Grundform ein klinorhombisches Octaëder ist, mit der Combination des vorderen und hinteren Hemiprismas mit dem Prisma der Klinodiagonalen. Die Winkel des vorderen Hemiprismas sind, nach einer approximativen Messung, 117° 10′, die des hinteren 102° 30′. An der Luft fangen diese Krystalle bald an zu verwittern und beim Erwärmen werden sie schon bei 50° flüssig. Ueber Schwefelsäure zerfallen sie zu einem graubraunen, lockeren Pulver. Zur Auflösung bedarf dieses Salz nur sein halbes Gewicht Wasser. Die Lösung hat eine schön braunrothe Farbe, aber es kann daraus nicht wieder krystallisirt erhalten werden, es ist nur aus einer gesättigten Kochsalzlösung krystallisirbar.

Dieses Salz erhält man, wenn man den mit Kochsalz gemengten Platinrückstand in Chlorgas gelinde glüht, die Masse

mit Wasser auszieht, die filtrirte, dunkelbraunrothe Lösung durch Abdampfen concentrirt und dann mehrere Tage lang stehen läfst.

1,416 Grm. Salz verloren im Verlaufe mehrerer Tage über Schwefelsäure 0,348 an Gewicht, also 24,5 pC. oder 21 Atome Wasser.

Beim Erhitzen allmälig bis zu 200° verlor 1,0 Grm., übereinstimmend bei mehreren Versuchen, 0,311, also 31,1 pC. oder 27 Atome, also den ganzen Wassergehalt.

Zur weiteren Analyse wurden 0,8375 Grm. wasserfreies Salz in einer Kugelröhre gelinde in Wasserstoffgas geglüht und die sich bildende Salzsäure in einem Kugelapparat in Wasser condensirt. Aus letzterem wurden 0,717 Chlorsilber = 0,177 Chlor oder 14,56 pC., auf das wasserhaltige Salz berechnet, erhalten. Der Gewichtsverlust der Röhre betrug 0,179. Aus dem entstandenen Gemenge von Iridium und Chlornatrium wurde letzteres mit Wasser ausgezogen und durch Silber gefällt, wodurch 0,876 Chlorsilber, entsprechend 0,358 Chlornatrium oder 29,598 pC. im wasserhaltigen Salz, erhalten wurden.

Das Iridium, bei 200° getrocknet, wog 0,297 = 24,43 pC. im wasserhaltigen Salz. Bei näherer Untersuchung dieses Iridiums zeigte es sich, dafs es ungefähr ½ pC. Osmium und eine Spur Eisen enthielt.

Auf dieselbe Art wurde eine zweite Analyse gemacht. Die erhaltenen Resultate sind :

	I.	II.	Nach der Formel
Iridium	24,43	24,60	25,24
Chlor	14,56	14,63	13,62
Chlornatrium	29,59	29,57	30,03
Wasser	31,10	31,10	31,11
	99,68	99,90	100,00.

Ein ebenfalls hiermit übereinstimmendes Resultat wurde durch eine dritte Analyse erhalten, auf die Weise ausgeführt, dafs die Auflösung des Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd

gefällt wurde. Hierdurch entstand ein sehr voluminöser, grünbrauner Niederschlag, aus dem durch Ammoniak nur der vom Chlornatrium entstandene Antheil von Chlorsilber ausgezogen werden konnte. Der im Ammoniak unlösliche, dunkel grünbraune Theil des Niederschlags erwies sich bei der Analyse als eine bestimmte Verbindung von Iridiumsesquichlorid mit Chlorsilber, zusammengesetzt nach der Formel $Jr^2 Gl^3 + 3 Ag Gl$.

	Gefunden	Nach der Formel
$Jr^2 Gl^3$	40,97	41,36
$Ag Gl$	59,06	58,64.

Sie wurde durch Glühen in Wasserstoffgas und nachherige Ausziehung des Silbers mit Salpetersäure analysirt.

Der durch das Silbersalz nicht gefällte Theil vom Iridium wurde, nach Ausfällung des überschüssigen Silbers mit Salzsäure und Abdampfen, durch Glühen der Salzmasse in Wasserstoffgas abgeschieden.

Ueber das Dibenzoylimid, einen neuen Abkömmling des Bittermandelöls;

von *Joshua H. Robson* *).

Unter den vielen Verbindungen, welche man aus dem Bittermandelöl erhalten hat, verdienen wenige in so hohem Grade die Aufmerksamkeit der Chemiker, als Laurent's Hydrobenzamid. Besonders interessant ist dieser Körper, seitdem wir zuerst durch Fownes die merkwürdige Molecularveränderung kennen gelernt haben, welche derselbe unter der Einwirkung von Kali erleidet, indem hierbei bekanntlich das neutrale Hydrobenzamid, ohne seine procentische Zusammensetzung zu ändern, in das basische Amarin (Benzolin) verwandelt wird.

*) London Chem. Soc. Quarterly Journ. IV, 225.

Eine genauere Untersuchung dieser Base, die eine so charakteristische Entstehungsweise hat, versprach uns über die Constitution derjenigen Basen, welche zwei Aequivalente Stickstoff enthalten, wie Furfurin, Fucusin u. a., eine klarere Einsicht zu verschaffen.

Von dieser Ansicht ausgehend fing ich an über das Bittermandelöl zu arbeiten. Dieser Körper besitzt indessen eine so eigenthümliche Anordnung seiner Elemente, wodurch er so leicht zu Veränderungen geneigt ist, dafs man ihn kaum anrühren kann, ohne eine neue Substanz hervorzurufen. So kam es, dafs ich bei der Darstellung des Hydrobenzamids, welches ich in Amarin verwandeln wollte, eine neue Reaction kennen lernte, die ich, um weiter arbeiten zu können, zuerst studiren mufste.

Wenn man einen Strom von Ammoniakgas durch eine Auflösung von Bittermandelöl in Alkohol leitet, so wird eine grofse Menge des Gases absorbirt. Läfst man die erhaltene Lösung einige Stunden lang ruhig stehen, so bildet sich ein Niederschlag, der aus einer mehr oder weniger körnigen Verbindung und einer harzigen Substanz besteht. Die körnige Verbindung ist in Alkohol vollkommen unlöslich und läfst sich dadurch leicht, in Form eines weifsen Pulvers, rein erhalten; später werde ich auf ihre Beschreibung zurückkommen. Die aus dem Alkohol abgeschiedene Substanz, von der man annahm, dafs sie zum grofsen Theil aus Hydrobenzamid bestehe, wurde einige Stunden lang mit einer starken Kalilösung gekocht, um ihre Verwandlung in Amarin zu bewirken, wobei sie eine hellrothe Farbe annahm und ganz bröcklig und harzig wurde. Die Substanz wurde dann, um das Amarin daraus zu lösen, mit einer sehr verdünnten Salzsäurelösung erhitzt, und es war bei der Schwerlöslichkeit der Salze dieser Basis nöthig, dieses mit aufeinander folgenden Portionen verdünnter Säure so lange zu wiederholen, bis auf Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag mehr entstand. Dessenungeachtet war die bei meinen wiederholten

Operationen erhaltene Menge von Amarin so gering, dafs es klar wurde, dafs die aus dem Alkohol abgesetzte Substanz nur eine unbedeutende Quantität Hydrobenzamid enthielt. Die übrig gebliebene harzige Masse wurde nun mit Alkohol gekocht, der sie zum grofsen Theile löste und ein gelbliches Pulver aus glänzenden federartigen Krystallen zurückliefs. Dieses Pulver, welches sich in Aether fast gar nicht, allein leichter in kochendem Holzgeist löste, woraus es sich beim Erkalten wieder absetzte, war das hauptsächlichste Product des ganzen Processes, und seine Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,1769 Grm. der Substanz gaben 0,5177 Grm. Kohlensäure und 0,1060 Grm. Wasser.

II. 0,1416 Grm. gaben 0,407 Grm. Kohlensäure und 0,0805 Grm. Wasser.

III. 0,1811 Grm. gaben 0,5272 Grm. Kohlensäure und 0,1032 Grm. Wasser.

IV. 0,6054 Grm., nach der Dumas'schen Methode verbrannt, gaben 52,5 CC. Stickstoff bei 15° C. und 757,5mm Barometerstand.

V. 0,1755 Grm. gaben 0,1764 Grm. Ammoniumplatinchlorid.

VI. 0,1259 „ „ 0,1250 „ „

Dieses macht in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	79,81	79,03	79,84	—	—	—
Wasserstoff	6,67	6,3	6,33	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	6,807	6,33	6,3.

Den einfachsten Ausdruck für diese Resultate bietet die Formel :

$$C_{28}\ H_{13}\ NO_2.$$

	berechnet		gefunden
C_{28}	168	79,62	79,56
H_{13}	13	6,16	6,43
N	14	6,60	6,49
O_2	16	7,62	—
	211	100,00.	

Die Entstehungsweise dieses neuen Körpers, für welchen ich vorläufig, so lange eine bestimmte Nomenclatur für die durch Ammoniak hervorgebrachten Verbindungen noch nicht festgestellt ist, den Namen *Dibenzoylimid* vorschlage, ist äußerst einfach. Sie läfst sich aus der Einwirkung von 1 Aequivalent Ammoniak auf 2 Aequivalente Bittermandelöl herleiten, wobei 2 Aequivalente Wasser frei werden:

$$2\,(C_{14}\,H_6\,O_2) + N\,H_3 = C_{28}\,H_{13}\,NO_2 + 2\,HO.$$

Die Bildung des Dibenzoylimids ist der des Imesatins, eines Productes der Einwirkung von Ammoniak auf Isatin, vollkommen analog:

$$2\,\underbrace{(C_{16}\,H_5\,NO_4)}_{\text{Isatin}} + N\,H_3 = \underbrace{C_{32}\,H_{11}\,N_3\,O_6}_{\text{Imesatin.}} + 2\,HO$$

Es ist klar, dafs die in dem Bittermandelöl enthaltene Blausäure mit der Bildung dieser Verbindung nichts zu thun hat, was aufserdem durch das ganz gleiche Verhalten des reinen Benzoylwasserstoffs bestätigt wird. — Das Dibenzoylimid löst sich in heifser Salpetersäure und krystallisirt beim Erkalten wieder aus; wenn man es indessen einige Stunden damit kocht, so krystallisirt es nicht mehr, dagegen wird jetzt beim Verdünnen mit Wasser eine Substanz von glänzend gelber Farbe gefällt. Diese Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure, allein ohne sie zu färben, und bei Zusatz von Wasser fällt sie wieder heraus. In einer alkoholischen Lösung von Ammoniak löst sie sich mit hellrother Farbe. Dasselbe findet in einer alkoholischen Kalilösung Statt. In kochendem Alkohol wird sie gelöst und beim Erkalten zwar wieder abgeschieden, allein nicht in krystallinischer Form. Die Substanz hat ohne Zweifel die Elemente der Untersalpetersäure aufgenommen.

Schwefelsäure löst das Dibenzoylimid mit einer schönen rothen Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wird es wieder abgeschieden. Mit Salzsäure läfst sich die Substanz mehrere Stunden lang kochen, ohne sich zu verändern. Eine

wässerige Kalilösung bewirkt ebenfalls bei längerem Kochen keine Veränderung. Kocht man das Dibenzoylimid einige Tage lang mit einer alkoholischen Lösung von Kali, so wird es allmälig unter Freiwerden von Ammoniak wieder in Bittermandelöl umgewandelt.

Ehe ich die Beschreibung des Dibenzoylimids schliefse, mufs ich einiger eigenthümlichen Veränderungen, welche diese Substanz unter der Einwirkung von Natronkalk zu erfahren scheint, kurz erwähnen. Bei der Bestimmung des Stickstoffs erwuchs mir eine Schwierigkeit, indem ein Theil der Substanz ohne Veränderung durch den Natronkalk zu sublimiren schien. Ich machte defshalb die Analyse IV nach der Dumas'schen Methode, kehrte indessen zuletzt, als ich bei diesem Procefs nur wenig abweichende Resultate erhielt, wieder zu der Verbrennung mit Natronkalk zurück. Bei allen diesen Analysen sublimirte an der Mündung des Verbrennungsrohrs eine schöne gelbe krystallinische Substanz, welche sich nach dem Schmelzen mit Kalium durch das Verhalten gegen Eisensalze stickstofffrei erwies. Diese Substanz löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit einer schönen violetten Farbe, woraus hervorging, dafs sie von der ursprünglichen Verbindung verschieden war. Es wurde zu ihrer Darstellung etwa ein Gramm Dibenzoylimid mit Natronkalk gemischt und destillirt, und man erhielt dabei auch eine kleine Quantität derselben, allein die Substanz war diefsmal von einem gelben Pulver begleitet, welches sich in einem kühleren Theil der Röhre ansammelte und Stickstoff enthielt; dieses Pulver löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit einer brillanten carmoisinrothen Farbe. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieses Pulver eine Mischung des nicht stickstoffhaltigen Körpers mit der unzersetzten ursprünglichen Substanz war. Alle meine Versuche, eine hinreichende Menge des stickstofffreien Körpers rein zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Ich fand, dafs derselbe in Alkohol, Holzgeist oder Aether durchaus unlöslich war.

Im Anfange dieser Abhandlung wurde einer körnigen Substanz erwähnt, welche bei der Reinigung des aus der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl erhaltenen rohen Products mit Alkohol zurückblieb. Es ergab sich, dafs diese Substanz in ihren physikalischen Eigenschaften und dem Resultat ihrer Analyse identisch war mit einem kürzlich von Laurent und Gerhardt bei der Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak gefundenen Körper.

I. 0,1135 Grm. der Substanz gaben 0,338 Grm. Kohlensäure und 0,0568 Grm. Wasser.

II. 0,2339 Grm. gaben 24,00 CC. Stickstoff bei 12° C. und 760mm Barometerstand.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{30}\ H_{12}\ N_2$.

	berechnet		gefunden
C_{30}	180	81,8	81,21
H_{12}	12	5,4	5,55
N_2	28	12,8	12,20
	220	100,00	98,96.

Dieser Körper bildet sich durch die Vereinigung von zwei Aequivalenten Bittermandelöl mit einem Aequivalent Cyanammonium, wobei vier Aequivalente Wasser austreten.

$$2\ C_{14}\ H_6\ O_2 + NH_4\ Cy = C_{30}\ H_{12}\ N_2 + 4\ HO.$$

Kocht man denselben längere Zeit mit Salzsäure, so spaltet er sich, seiner Bildungsweise entsprechend, in Blausäure und Bittermandelöl, welche überdestilliren, während Ammoniak bei der Salzsäure zurückbleibt. Nach der Ansicht von Laurent und Gerhardt ist diese Substanz aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem von diesen Chemikern nur unvollkommen untersuchten Benzhydramid, welches immer noch in den chemischen Handbüchern figurirt.

Indem ich schliefse, spreche ich Herrn Prof. Hofmann für seine, mir bei dieser Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung meinen Dank aus.

Chlorsilber löslich in salpetersaurem Quecksilberoxyd.

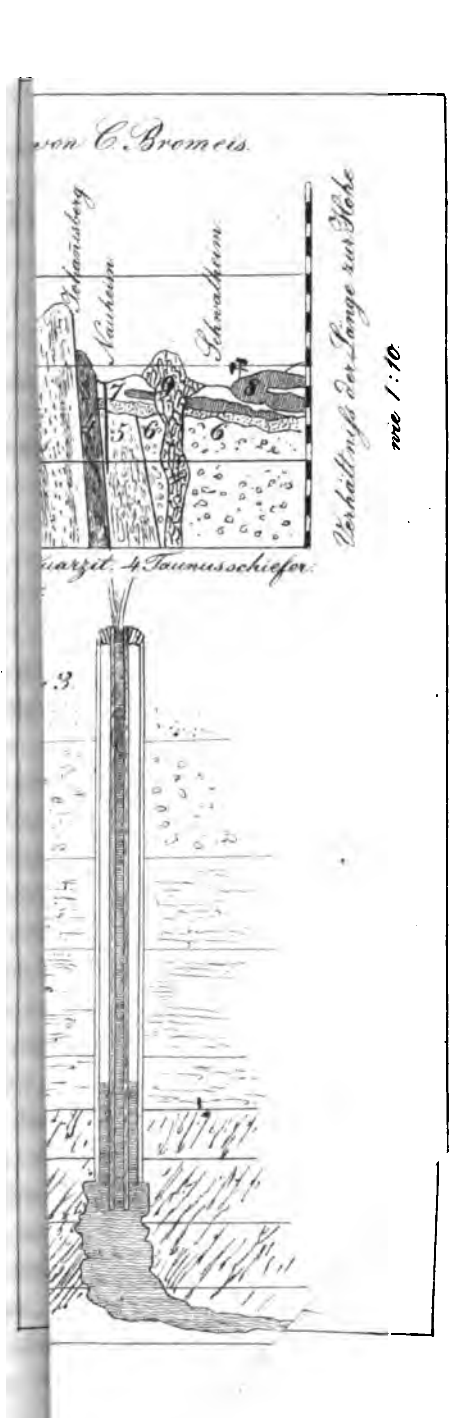
Zur Darstellung der in diesen Annalen Band LXXX, S. 123 erwähnten Verbindung von Harnstoff mit Quecksilberoxyd wurde eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Harnstofflösung vermischt, welche zuvor mit Kalilauge versetzt worden war; der gebildete schneeweifse Niederschlag wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis ein Theil davon in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt vollkommen klar blieb. In diesem Zustande und bei ganz gleichem Verhalten des Waschwassers wurde die Verbindung für chlorfrei gehalten, eben weil das gewöhnliche Verfahren zur Entdeckung des Chlors keine Spur desselben zu erkennen gab.

Es zeigte sich jedoch bei der Analyse der Verbindung, dafs dieselbe aufser Harnstoff und Quecksilberoxyd noch einen andern Körper enthalten müsse, und die nähere Untersuchung ergab einen beträchtlichen Chlorgehalt, welcher durch Silberoxyd nicht angezeigt wurde. Es zeigte sich ferner, dafs die Harnstoff-Quecksilberoxydverbindung in Salpetersäure gelöst und mit Silbersalz versetzt, durch Zusatz von Sublimatlösung oder einer andern Chlorverbindung einen Niederschlag gab, welcher sich durch seine pulverige Beschaffenheit vom Chlorsilber unterschied und der sich vollkommen löste, wenn die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wurde. Es ergab sich zuletzt, dafs die Gegenwart von Harnstoff auf dieses Verhalten ohne Einflufs ist und dafs die Nichtfällbarkeit des Chlors durch Silber von dem salpetersauren Quecksilberoxyd bedingt ist. Chlorsilber löst sich in einer warmen Auflösung von diesem Salz in der That in beträchtlicher Menge, wie bereits Wackenroder beobachtet hat (diese Annalen XLI, 317), und die Lösung setzt auf Zusatz von Wasser und beim Erkalten glänzende gelblichweifse Krystalle ab, welche aus reinem Chlorsilber bestehen. Essigsaure Alkalien, zu der Lösung des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd gesetzt, fällen daraus Chlorsilber *). *J. L.*

---

*) Hinsichtlich einer Verbindung von salpeters. Quecksilberoxyd mit Jodsilber vergl. Preufs in diesen Annalen XXIX, 328.

Ausgegeben den 29. December 1851.


von C. Bromeis.
Johannisberg
Nauheim
Schwalheim
Verhältniß der Länge zur Höhe
wie 1:10.
uarzit. 4 Taunusschiefer.



ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXI. Bandes zweites Heft.

Aeufsere und innere Verhältnisse der gasreichen Thermen zu Nauheim;

von *C. Bromeis*.

(Hierzu eine Figurentafel.)

Der grofse Reichthum an Quellen und namentlich an kohlensäurehaltigen Mineralquellen, welcher die fruchtbare Ebene der Wetterau auszeichnet, steht mit den geognostischen Verhältnissen ihrer nächsten Umgebung in unverkennbarem Zusammenhang. Das rheinische Schiefergebirge, welches die Wetterau in der Richtung von Nordost nach Südwest begrenzt, fällt in seiner Schichtstellung steil nach der Ebene ab und führt nach dieser Seite hin zwar nur kleine, aber doch zahlreiche Bäche und Flüfschen der Mainebene zu, wie die Usa, den Erlenbach u. s. w.; während auf der entgegengesetzten Abdachung verhältnifsmäfsig eine grofse Trockenheit herrscht; denn die Kleebach, der Solmsbach und die Weil sind die einzigen Flüfschen, welche dieser Theil des Taunus der Lahn zusendet. Es hat hiernach den Anschein, als ob der gröfste Theil des atmosphärischen Niederschlags auf den Kluft- und Schichtflächen des Gebirgs nach der Ebene zu einen Abweg in die Tiefe fände. Ein ähnliches Verhältnifs findet auf der östlichen Seite der Wetterau, in den dem Taunus gegenüberliegenden krystallinischen Schiefergebirgsmassen der Vorberge des Spessarts statt.

Anders verhält es sich aber im wilden Vogelsberg, diesem colossalen Basaltstock, welcher mit seinen vielen Ausläufern oder Lavaströmen die Wetterau von Norden her umschliefst und durchfurcht. In diesem sind alle Klüfte und Spalten mit dem aus der Zersetzung des Basalts hervorgegangenen zähen Thon ausgefüllt, der jedes tiefere Eindringen der Tagewässer hindert. Der Vogelsberg sendet daher seinen beträchtlichen Wasserreichthum vom Taufstein aus nach allen Weltgegenden, und trägt durch die vielen der Mainebene zuströmenden Flüfschen zur gleichmäfsigen Bewässerung, und somit ganz besonders zur Fruchtbarkeit der Wetterau bei. Die grofse Wassermenge, welche bei den angegebenen Verhältnissen durch die umliegenden Gebirge dem Erdinnern bis tief unter das Niveau des Meeres zugeführt wird, kann einzig und allein einen Abflufs in der Thalmulde selbst finden. Dieses würde ohne Zweifel bei der grofsen Zerrissenheit und mannichfachen Verwerfung, welche das Uebergangsgebirge hier früher und später durch die dasselbe durchbrochen habenden Eruptivmassen erfahren hat, leicht stattfinden, wenn die mächtigen Sand-, Lehm- und Thonlagen, welche sich über die ganze Thalebene erstrecken, solches nicht verhinderten. Das Wasser befindet sich also unter diesen tertiären wasser- und gasdichten Schichten in einer der Höhe der umgebenden Gebirge entsprechenden hydrostatischen Spannung, der zufolge das Wasser durch jeden kleinen Kanal oder jedes Bohrloch, welche von der Oberfläche aus eine Communication mit der wasserreichen Tiefe vermitteln, emporsteigt und entweder als einfacher Brunnen, oder als fliefsende Quelle, oder als überströmender artesischer Brunnen auftritt. Der von der Ebene entferntere Theil des Gebirgs führt das zwischen seinen Schichten herabsickernde Wasser in gröfsere Tiefen, als diefs an den Rändern der Fall ist, da in einem steil aufgerichteten Schiefergebirge, wie wir es rings um die Wetterau auftreten sehen, gröfsere horizontale

Zerklüftungen fehlen und der ganzen Structur des Gebirges zuwider sind. Es wird daher das hier sich ansammelnde Wasser oft erst zwischen den Auflagerungsflächen des unterliegenden Gebirges und dem aufgerichteten Schiefergebirge einen Ausweg finden. Je nachdem diefs in geringerer oder gröfserer Tiefe stattfindet, mufs das aufsteigende Wasser eine höhere oder niedere, die mittlere Jahreswärme des Orts übersteigende Temperatur zeigen. Mit dem langen Lauf der Gewässer und mit ihrer erhöhten Temperatur steht wieder das Beladen derselben mit mineralischen Bestandtheilen im engsten Zusammenhang, was namentlich durch die fast nie fehlende Kohlensäure, welche das Wasser, demselben aus grofser Tiefe zugeführt, gelöst zu Tage fördert, wesentlich unterstützt wird. Die Kohlensäureexhalationen sind eine das Uebergangsgebirge so allgemein begleitende Erscheinung, dafs das Auftreten derselben in diesem Theil der Mainebene, welche auf beiden Seiten von den ältesten Sedimentgebilden umlagert wird, nichts Besonderes darbietet, wohl aber überrascht die Häufigkeit und der Reichthum dieser Exhalationen, in welcher Beziehung die Wetterau mit ihren vielen Säuerlingen, Gassprudeln und Gasbrodeln selbst die vulkanische Eifel bei weitem übertrifft.

Die zahlreichen Mineralquellen, welche dem alten Meeresgrund der Wetterau entspringen, zeigen in ihrer chemischen Zusammensetzung eine grofse Aehnlichkeit, sie unterscheiden sich hauptsächlich nur durch Temperatur, Concentration und Gasreichthum, was in ihrer gemeinschaftlichen Bildungswerkstätte hinreichende Erklärung findet.

Die warmen Soolquellen zu Nauheim sind von allen hierher gehörigen Quellen durch ihren Wasser- und Gasreichthum die bedeutendsten und durch die Grofsartigkeit ihrer ganzen Erscheinung, sowie durch ihre physikalischen und geologischen Verhältnisse die bei weitem interessantesten. Dieselben wurden schon in der Mitte des fünfzehnten Jahrhunderts zur Salz-

gewinnung ausgebeutet *) und sind vielleicht selbst den Römern schon bekannt gewesen, was nicht allein die Nähe der alten Römerstrafse wahrscheinlich macht, sondern auch in einer Auffindung bedeutender Holzaschenlager, in welchen sich einige grofse irdene Siedgefäfse, in denen sich dicke Krusten Pfannenstein abgesetzt hatten, befanden, sowie in einer Ausgrabung ganz oxydirter Kupfermünzen Unterstützung erhält.

Die Weltberühmtheit, welche die Nauheimer Quellen jetzt erlangt haben, wurde denselben erst durch die vielen artesischen Bohrversuche verschafft, welche seit dem Jahre 1823 von kurhessischer Regierung ohne Unterbrechung mit grofsem Erfolg betrieben wurden.

Von den vierzehn artesischen Brunnen, die bei Nauheim erbohrt wurden, bieten die Quellen Nro. 5, 7 und 11, sowie die alte und neue Trinkquelle besonderes Interesse dar. Bei der Erbohrung der Quelle Nro. 5 stiefs man in einer Tiefe von 114 Fufs auf einen Quellenstrang, welcher bald, nachdem man das Gestänge des Bohrwerks entfernt und das Bohrloch mittelst einer Handpumpe aufgeräumt hatte, in solcher Mächtigkeit und mit solcher Gewalt hervortrat, dafs sie sich mehr als 16 Fufs über das Niveau des Bohrlochs in der Gestalt einer schäumenden Fontaine erhob. Der Reichthum dieser Quelle liefs aber bald nach, bis nach einem intermittirenden Verhalten sich ihr Ausflufs regelte, und den schönen perlenden Sprudel, der bis vor Kurzem die schönste Zierde der Saline und des Bades war, bildete. Die selten so hohe Temperatur von 33°,7 Celsius, die aufserordentliche Ergiebigkeit von circa 25,000 Cubikfufs täglich bei einem spec. Gewicht von 1,0234, wie deren eigenthümliche chemische Mischung und der noch nicht beobachtete Gasreichthum von 34,000 Cubikfufs reinem kohlensaurem Gas täglich, verschafften

*) Vergl. Dr. F. Bode's Schriftchen über die Nauheimer Soolquellen und ihre Wirkung. Cassel 1843.

ihr bald ein solches Ansehen unter den deutschen Soolbädern, daſs selbst diese ergiebige Quelle den gemeinsamen Ansprüchen des Bades und der Saline nicht mehr genügte.

Man senkte deſshalb immer weiter östlich von Neuem Bohrlöcher nieder, aber ohne durch gleichen Erfolg belohnt zu werden, denn wenn man auch schon in der Tiefe von 70 Fuſs Soole erhielt, so zeigte dieselbe doch eine so geringe Concentration, daſs man nicht tiefer bohrte, sondern ihr Wasser lediglich für das Bad als sogenannten Kur- und Trinkbrunnen benutzte. Sie hatte eine Temperatur von 19° Celcius und lieferte neben viel freier Kohlensäure 1500 Cubikfuſs Soole von 1,0074 spec. Gewicht.

Kaum 25 Schritte von diesem Brunnen entfernt, senkte man deſshalb abermals ein neues Bohrloch nieder, welches jedoch, da es schon in der kurzen Zeit der siebente artesische Bohrversuch war, endlich im Jahr 1843, nachdem man ohne Erfolg die bedeutende Tiefe von mehr als 550 Fuſs erreicht hatte, der zu groſsen Kosten wegen, verlassen wurde.

Der Nutzen dieser mehrjährigen Arbeit sollte jedoch nicht ausbleiben. Als 4 Jahre später ganz Deutschland von den heftigen Stürmen des Jahres 1846 heimgesucht wurde, welche in der Nacht vom 21. auf den 22. December (bei dem ungewöhnlich niedern Barometerstand von 320 Par. Linien) ihr Maximum erreichten, verspürte man in Nauheim gegen Mitternacht eine schwache Erderschütterung, welche von einem tosenden Geräusch begleitet war. In Folge dieses Phänomens hatte sich durch unterirdische Gewalt, unbeschadet aller übrigen Quellen, ein auſserordentlich mächtiger Soolstrom in dem zerklüfteten Gestein Bahn gebrochen und in dem erwähnten 550 Fuſs tiefen Bohrloch einen Ausweg gefunden. Die Gewalt der hier hervorströmenden Wassermasse war so groſs, daſs, ungeachtet des wenigstens 6 Fuſs tiefen Brunnenschachts, welcher ganz mit schäumend wogenden und dampfenden Wasser-

[illegible] angefüllt war, sich durch diese hindurch eine 6 Fuſs hohe massenhafte Fontaine in Form einer dampfenden und sprudelnden Schaumpyramide erhob.

Später wurde sie gefaſst, indem man durch die 80 Fuſs tiefe hölzerne Bohrverröhrung eiserne Röhren von 4 Zoll Durchmesser bis zur Tiefe von 180 Fuſs einsenkte. Wenn auch hierdurch das Bohrloch bedeutend verengt wurde, so wirft die Quelle doch noch ungeheure Wassermassen aus, und hat man keine so bedeutende Abnahme der Wassermenge hierdurch wahrgenommen, wie man nach den hydrodynamischen Gesetzen erwarten sollte. Ungeachtet dieselbe in einem um viele Fuſs höhern Terrain entspringt, als alle übrigen Soolquellen Nauheims, so erhebt sie sich dennoch 18 Fuſs über das Niveau des Bohrlochs. Der gröſste Theil dieser freien Sprungkraft geht jedoch für das Auge dadurch verloren, daſs man auf die frühere Mündung eine 12 Fuſs hohe Steigröhre gesetzt hat, die von einem kleinen runden Bassin gleicher Höhe umschlossen ist. Von diesem Niveau wird es nämlich möglich, die Soole mittelst eines gemauerten Kanals durch eigenes Gefälle, ohne Anwendung eines Pumpwerks, bis zu den Gradirwerken der Saline zu leiten, welches bei allen übrigen Quellen unmöglich ist. Der Soolsprudel erhebt sich also jetzt nur noch ungefähr 6 Fuſs frei über das Ende dieser Steigröhre, und dennoch ist der anziehende Reiz seiner innern Kraft, seines Reichthums, seiner ganzen Pracht ihm eigenthümlich geblieben. Nachdem die Quelle in der beschriebenen Weise verröhrt und gefaſst war, stellte man während mehrerer Monate, durch genaue Cubicirung der Wassermasse, Versuche über deren Ausfluſsmenge an, wonach die Quelle binnen 24 Stunden die auſserordentliche Quantität Soole von 85 bis 90,000 Cubikfuſs liefert, mit welcher eine noch weit gröſsere Quantität freie Kohlensäure zu Tage gefördert wird. Sie hat ein spec. Gewicht von 1,0213 und ist 32°,2 C. warm.

Die Wichtigkeit dieses zweiten Soolsprudels wurde im Herbst 1848 durch den Einsturz des kleinen Soolsprudels für die Saline wie für das Bad bedeutend erhöht. Bis hieher hatten beide mächtige Quellen in voller Integrität neben einander bestanden, als plötzlich der kleinere Sprudel versiegte. Man überzeugte sich bald, daſs dieſs nicht durch gröſsere unterirdische Störungen herbeigeführt, sondern daſs die eiserne Verröhrung desselben durch die Kohlensäure der Soole so stark angegriffen worden war, daſs sie den Druck der umliegenden losen Tertiärmassen nicht mehr hatte aushalten können.

Alle Versuche, das so verstürzte Bohrloch wieder aufzuräumen, blieben erfolglos. Es war aber von Wichtigkeit, diese bis dahin concentrirteste Quelle wieder zu erhalten, weſshalb man alsbald ein neues Bohrloch niederbrachte, und zwar, um den Quellenzug derselben sicher nicht zu verfehlen, in nur 5 Fuſs Entfernung vom alten Sprudel. In 96 Fuſs Tiefe erbohrte man den sogenannten kleinen intermittirenden Sprudel (Quelle Nro. 11), welcher bis jetzt ohne den geringsten Einfluſs auf die übrigen Quellen existirt und seines besondern Gasreichthums wegen zu den Gasbädern verwandt wird.

Der Trinkbrunnen (Quelle Nro. 6) war der einzige, auf welchen das Hervorbrechen des nur 70 Fuſs von ihm entfernten groſsen Soolsprudels einen wesentlichen Einfluſs ausgeübt hatte. Die schwache Soole, welche bis dahin aus dem Bohrloch lebhaft abfloſs, war um 8 Fuſs unter das Niveau der Bohrröhre herabgesunken.

Dieser Umstand weckte das Bedürfniſs, einen neuen Kurbrunnen für das Bad zu erbohren. Da diese Arbeit in der Nähe des groſsen Soolsprudels doch leicht mit Gefahr für diesen verknüpft seyn konnte und die Erfahrung auch bereits gelehrt hatte, daſs nach der östlichen Richtung hin die Soole stets concentrirter wird, so zog man es vor, diese Versuche in gröſserer Entfernung nach Süden hin vorzunehmen. Der

Erfolg rechtfertigte diese Ansicht vollständig; denn im Januar 1850 erbohrte man in einer Tiefe von 56 Fufs eine schwache gasreiche Soolquelle von 1,0138 spec. Gewicht und 23° C. Temperatur, welche seit zwei Jahren als Trinkquelle benutzt wird. Die Reihenfolge und Structur der sedimentären Gebirgsmassen, in denen das Nauheimer Quellensystem entspringt, ist am genauesten aus den Durchschnitten der Bohrlöcher Nro. 2, Nro. 7 und Nro. 10 zu ersehen.

Das Bohrloch Nro. 2 wurde in einer Tiefe von 83 Fufs in tertiärer Schicht erbohrt. Als man, in der Absicht, noch concentrirtere Soole zu erhalten, das Bohrloch bis zu der Tiefe von 532 Fufs abteufte, stiefs man durch eine dünne Thonschicht auf festen Taunusschiefer, in welchem weder mehr noch bessere Soole erhalten wurde.

Bohrloch Nro. 7:

von 1 bis 6 Fufs Dammerde,
„ 6 „ 12 „ blauer grandiger Thon,
„ 12 „ 27 „ gelber Thon mit Quarzgeschieben,
„ 27 „ 36,5 „ blauer zäher Thon,
„ 36,5 „ 43,5 „ grauer Thon mit Grand,
„ 43,5 „ 79 „ blauer Thon,
„ 79 „ 121 „ gelber grandiger Thon,
„ 121 „ 131 „ gelber grandiger Lehm,
„ 131 „ 250 „ gelber Kalkstein,
„ 250 „ 268 „ grauer Kalkstein,
„ 268 „ 277 „ gelber, sehr zerklüfteter Kalkstein,
„ 277 „ 390 „ grauer Kalkstein, mit vielen Klüften,
„ 390 „ 413 „ gelber Kalkstein,
„ 413 „ 550 „ grauer Kalkstein, dessen Ende nicht erbohrt wurde.

Bohrloch Nro. 10:

von 1 bis 6 Fufs Dammerde,
„ 6 „ 14 „ Flufsgrand und Thon,

von 14 bis 52 Fufs jüngster Sandstein und Quarzgeschiebe durch Eisenoxydhydrat verkittet,
„ 52 „ 95 „ jüngste Braunkohlen, Thon und Sand, mit schwachen Braunkohlenlagern, Schwefelkies und Gyps,
„ 95 „ 100 „ Mergel, Kohlen und Gyps, darin Literinella acuta,
„ 100 „ 145 „ Sand und Letten abwechselnd,
„ 145 „ 150 „ Kalk mit Cerithienresten,
„ 150 „ 234 „ bunter Lett,
„ 234 „ 240 „ fester Sandstein (Kohlensandstein).

Hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, dafs es besonders drei Gruppen sind, welche hier übereinander gelagert auftreten. Die tertiären Massen, welche die ganze Thalebene in einer Mächtigkeit von 140 bis 150 Fufs erfüllen, sind unmittelbar auf das Uebergangsgebirge aufgelagert, doch mit dem Unterschied, dafs sie einmal auf Uebergangskalk (Steinkohlenkalk), das andere Mal auf dem älteren Taunusschiefer ruhen. Es mufs hier also auch der Wechsel zwischen dem Uebergangskalk und dem Taunusschiefer stattfinden. Da nun der Taunusschiefer bei seiner Anbohrung weder Salzwasser noch Kohlensäure liefert, und wie wir weiter sehen werden, es mit Gewifsheit ermittelt ist, dafs die Soole des grofsen Sprudels aus der gröfsten Teufe des 550 Fufs tiefen Bohrlochs mit Kohlensäure verbunden aufsteigt, so sind wir berechtigt anzunehmen, dafs die warme Soole von grofser Tiefe aus, auf der Auflagerungsfläche zwischen Steinkohlenkalk und Taunusschiefer zu Tage gefördert wird. Es hat ferner den Anschein, als ob die artesischen Brunnen Nro. 5, 7 und 11, welche von allen die wärmsten, concentrirtesten, gas- und wasserreichsten sind, direct auf dem Wechsel der Kalk- und Taunusschieferschichten, oder doch auf deren Auflagerungsfläche erbohrt worden seyen.

Die übrigen Quellen sind von diesen mehr oder weniger

entfernt und stammen sämmtlich aus geringerer Tiefe. Nro. 1 und Nro. 6 (die alte Trinkquelle) sind bei 61 Fufs Tiefe, Nro. 2 bei 88 Fufs und die neue Trinkquelle bei 56 Fufs Tiefe erbohrt worden. Diese stehen also alle in den lockern, grandigen, tertiären Sandsteinschichten, die als Fortleitungscanal für die Soole dienen, welche dieselben da, wo sie sich an die ältern Sedimentgesteine anlehnen und mit deren Schichtwechsel in Berührung kommen, aufnehmen.

Diese Verhältnisse werden durch das geognostische Profil Fig. 1 der Tafel näher erläutert.

Es stellt dasselbe einen Durchschnitt in der Richtung von Nordwest nach Südost, vom Johannisberg nach Schwalheim dar. Es giebt uns dasselbe ein ungefähres Bild von der Höhe, der Form und Structur der Nauheim zunächst gelegenen Berge. Wir ersehen daraus, wie der Spiriferen-Sandstein der Grauwacke mit dem Kalk derselben Gruppe in steiler Schichtung wechsellagert, wie darauf in mächtiger Schicht der ächte Quarzit und in dünner Gliederung der Thonschiefer folgt. Diese Gebirgsschichten treten alle zu Tage, während der sich ebenfalls noch in steiler Schichtung an sie auflagernde Steinkohlenkalk von mächtigen Tertiärmassen bedeckt wird. Es zeigt, wie die senkrechte schwarze Linie, welche das Bohrloch des grofsen Soolsprudels andeutet, erst die tertiären Schichten und dann den Uebergangskalk bis zu seiner Auflagerungsfläche tief unter das Niveau des Meeres durchschneidet; wie sich hieran der flötzleere Steinkohlensandstein lehnt, der von den Basalten bei Schwalheim durchbrochen, und seiner Länge nach von jüngsten Braunkohlen führenden tertiären Massen bedeckt wird, die bei Dorheim mit vielem Erfolg auf Braunkohlen ausgebeutet werden.

In chemischer Beziehung sind die Nauheimer Quellen nur theilweise genauer untersucht. Die erste Analyse der Quelle Nro. 1 wurde von C. Zwenger *) ausgeführt. Später wieder-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. XIX, S. 300.

holte Bunsen diese Analyse und untersuchte noch Nro. 2, Nro. 5 und Nro. 6*), von denen aber Nro. 5 und 6 nicht mehr existiren. Nro. 7 (der grosse Soolsprudel) wurde von mir analysirt**); Nro. 11 blieb bis jetzt ganz ununtersucht, und ebenso die neue Trinkquelle, von der ich bis jetzt nur einige Bestimmungen mittheilen kann.

Es folgen hier die verschiedenen Resultate vergleichsweise zusammengestellt, um später einige weitere Schlüsse daran anknüpfen zu können.

In 10000 Theilen Wasser sind enthalten :

Nummer d. Quelle	Nro. 1 Zwenger	Nro. 1 Bunsen	Nro. 2	Nro. 5	Nro. 6	Nro. 7	Neue Trinkquelle	Nro. 11
Spec. Gewicht bei 20° C. . .	1,02146	1,0215	1,0217	1,0234	1,0074	1,0213	1,0138	1,0215
Temperatur (Celsius) . . .	30°	31°	26°	33°,7	20°	32°,2	22°	30°
Tägliche Soolmenge in Cubikfufsen .	8300		15000	25000	1500	85000		26000
Zweifach-kohlensaurer Kalk	21,52	22,42	21,65	22,13	15,97	21,33		
Zweifach-kohlensaure Magnesia	7,21							
Zweif. - kohlens. Eisenoxydul	0,64	0,98	1,09	0,13	0,53	0,66		
Zweif. - kohlens. Manganoxydul	Spur	0,11	0,12	0,03	0,16	0,20		
Schwefels. Kalk	0,47	0,76	0,63	0,70	0,36	0,52		
Chlornatrium .	250,65	254,44	249,40	270,55	77,57	236,00		
Chlorkalium .	Spur	2,90	3,90	Spur	Spur	5,24		
Chlorcalcium .	20,37	19,40	20,64	22,58	3,55	19,35		
Chlormagnesium	8,54	3,01	5,99	3,68	0,46	3,39		
Brommagnesium	Spur	0,20	0,30	Spur	Spur	0,10		
Kieselsäure .	0,75	0,19	0,20	0,02	0,02	0,21		
FreieKohlensäure	7,05	—	8,03	10,65	13,52	9,28	16,54	
Arseniks. Eisenoxydul . .						Spur	Spur	Spur
Organische Substanz . . .	Spur	—	Spur	Spur	Spur	Spur		
Summe d. festen und flüchtigen Bestandtheile	317,20	304,41	303,82	330,47	112,14	296,28	185,84	

*) Bunsen's Resultate sind nicht von demselben veröffentlicht, sondern lediglich durch Hrn. Dr. Bode in dessen erwähntem Schriftchen mitgetheilt worden.

**) Jahresbericht der Wetterauischen Gesellschaft von 18$\frac{44}{45}$.

Außer den hier angeführten Bestandtheilen fördern sämmtliche Brunnen eine grofse Masse Kohlensäure mit zu Tage, die bei den Quellen Nro. 5, Nro. 7 und Nro. 11 die Quantität des ausströmenden Wassers noch weit übertreffen. Es ist daher die Soole aller Quellen mit Kohlensäure übersättigt, welchem Umstand die grofse Menge von doppelt-kohlensauren Salzen, namentlich doppelt-kohlensaurem Kalk, die wir in den Analysen angeführt finden, zuzuschreiben ist. Die kälteren Quellen enthalten relativ mehr davon als die wärmern, was unstreitig in der geringern Absorptionsfähigkeit des warmen Wassers gegen Kohlensäure liegt. Die Anwesenheit dieser grofsen Menge gelösten kohlensauren Kalks dürfte aber wohl auch zugleich den Ursprung oder wenigstens das längere Verweilen der Soole in kalkigem Gebirge beweisen. Ungeachtet der höhern Temperatur der Quelle entweicht die Kohlensäure beim zu Tage treten der Soole ziemlich langsam, so dafs sie selbst in offenen Canälen fliefsend, einen grofsen Theil der gelösten Carbonate weit mit fortführt. Das Eisenoxyd wird zunächst als Eisenoxydhydrat und mit ihm aufs vollständigste der geringe Gehalt an Arseniksäure ausgeschieden, dann folgt die Kieselsäure, hierauf das Manganoxydul, und zuletzt der kohlensaure Kalk.

Herr Ewald analysirte in meinem Laboratorium den ockerigen Niederschlag, welcher sich binnen 48 Stunden zunächst des grofsen Sprudels in einer hölzernen Rinne, aus der noch fast 32° C. warmen Soole, abgesetzt hatte und erhielt folgendes Resultat :

Eisenoxyd	49,86
Manganoxyd	0,40
Kohlensaurer Kalk	20,81
Kieselsäure	2,81
Arseniksäure	0,45 *)
Wasser	23,53
In Wasser lösliche Salze	2,14
	100,00

*) Der Gehalt an Arseniksäure wurde später unter meiner Leitung durch Hrn. Langsdorf bestimmt.

Aus den angeführten Analysen der 7 Quellen geht unzweifelhaft hervor, dafs sie alle einem und demselben Quellensystem angehören; denn, stimmen auch bei einigen die absoluten Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile nicht mit einander überein, so ist doch ihr relatives Verhältnifs durchaus dasselbe, so dafs schon aus ihrem spec. Gewicht und der Temperatur auf die Quantität der Zusammensetzung geschlossen werden kann. Sie sind also nur verschiedene Mischungsverhältnisse einer und derselben, aus grofsen Tiefen emporsteigenden Soole mit in den oberen Tiefen hinzutretendem süfsen Quellwasser. Diese Ansicht wird namentlich dadurch unterstützt, dafs die Temperatur der Quellen mit deren spec. Gewicht, oder, was dasselbe ist, mit der Summe ihrer fixen Bestandtheile im vollkommensten Einklang steht. Nehmen wir z. B. an, die Quelle Nro. 5 fördere die reine Soole unvermischt zu Tage, und betrachten wir ferner den alten und neuen Trinkbrunnen als ein Product der Mischung von der Soole Nro. 5 mit süfsem Quellwasser, so berechnen sich deren zugehörige Temperaturen aus der bekannten Temperatur der Soole Nro. 5, der mittleren Temperatur des Orts und aus den bekannten Concentrationen der 3 Quellen zu 19° und 21°,9 C., während die unmittelbar beobachteten Temperaturen 20° und 22° sind *).

Das Vermischen der warmen Soole mit süfsem Quellwasser in oberer Tiefe hat man bei Erbohrung des Bohrlochs Nro. 10 direct wahrgenommen, indem man unter den die Soole fortleitenden Schichten starke Süfswasserströme erbohrte. Doch nicht allein auf diese directe Weise wird die Soole auf den Klüften des oberen Gebirgs verdünnt, sondern auch dadurch, dafs die in den Bohrlöchern rasch emporsteigende Soole das

*) In meiner schon erwähnten früheren Abhandlung habe ich diese Rechnung näher ausgeführt, wefshalb ich die Details derselben hier übergehe.

Wasser aus den Spalten des oberen Gesteins ansaugt. Ein solcher Vorgang findet höchst wahrscheinlich zwischen dem großen Soolsprudel und der früheren Trinkquelle statt, die, wie schon erwähnt, beim gewaltsamen Emporbrechen des großen Soolsprudels die auffallende Erscheinung darbot, daſs sie plötzlich versiegte, indem ihr Niveau sich um 8 Fuſs gesenkt hatte. Bestände eine offene Communication zwischen den beiden Quellen, so hätte, beim Aufsteigen der specifisch viel schwereren Soole der neuen Quelle, diese zum Theil in den Canal des Trinkbrunnens abflieſsen, und solche zum stärkern Ueberwallen bringen müssen. Statt dessen findet ein Ueberströmen aus dem Trinkbrunnen in den Soolsprudel Statt, in welchem sich doch die schwere Soole ungefähr um 30 Fuſs über das jetzige Niveau des Trinkbrunnens erhebt. Auch kann man nicht annehmen, daſs die Abnahme der Trinkquelle von einer durch das Hervorbrechen des groſsen Sprudels herbeigeführten, geringern innern Spannung herrühre. Denn, abgesehen davon, daſs ein Niveauunterschied von 30 Fuſs bei so nah neben einander liegenden Quellen kaum möglich erscheint (besonders da an dem alten Sprudel in einer kaum 4fachen Entfernung durchaus kein Einfluſs mehr bemerklich war), so hätte hierdurch auch nothwendig eine Aenderung in der Mischung der Trinkquelle entstehen müssen. Wäre nun etwa durch Abnahme des innern Drucks die aus groſser Tiefe aufsteigende Soole weniger reich dem Quellengang des Trinkbrunnens zugeführt, so hätte zwar eine Abnahme desselben eintreten müssen, da der Zufluſs des jedenfalls aus viel geringerer Tiefe stammenden reinen Quellwassers keine Aenderung erfahren konnte. Es würde dann aber auch der Salzgehalt bedeutend verringert seyn, indem sich hierdurch das Verhältniſs des süſsen Wassers zur Soole sehr vergröſsert. Da man jedoch auch lange Zeit nachher durchaus kein auffallende Aenderung wahrgenommen hat, so bleibt nur obige Erklärung dieser interessanten Beobachtung übrig.

Die 120 Fuſs tiefe Verröhrung des Sprudels beweist, daſs die Verbindung beider Quellen erst in beträchtlicher Tiefe existirt, da sie sonst hierdurch abgeschnitten seyn würde, was für die Erklärung im vorliegenden Fall noch insofern wichtig ist, als in geringer Tiefe die im Wasser gelöste freie Kohlensäure, durch ihre Entbindung, erwähnten Vorgang verändert oder selbst verhindert haben würde. Hiernach flieſst also alle Soole, welche früher der Trinkbrunnen lieferte, in den groſsen Soolsprudel ab; dieser wäre also als ein Product der Vereinigung der alten Trinkquelle mit unvermischter Soole, wie sie die Quelle Nro. 5 liefert, zu betrachten. Diese Annahme setzt voraus, daſs die Temperatur und Concentration derselben herabgestimmt werden muſs, was denn auch mit von der Beobachtung vollkommen bewilligt wird.

Versucht man endlich noch, in einer ähnlichen Weise, als es bei den beiden Trinkquellen geschehen ist, die Temperatur der hier in Frage kommenden Quellen Nro. 5 und Nro. 6 zu berechnen, so erhält man 32°,1, während die direct gemessene 32°,2 C. ist. Die groſse Uebereinstimmung dieser drei durch Rechnung erhaltenen Werthe mit den durch Beobachtung an der Quelle gefundenen, sowie der Einklang der äuſsern physikalischen und innern chemischen Verhältnisse dieser Quellen, rechtfertigen obige Betrachtungen und Schlüsse aufs Vollkommenste.

Die Ansicht, daſs das Bohrloch Nro. 5 die Soole, wie sie aus der Tiefe stammt, unvermischt zu Tage fördere, wird durch neuere Versuche, welche Seitens der Saline angestellt sind, nicht bestätigt.

Man senkte nämlich in den groſsen Sprudel, mittelst eines Gestänges, träg gemachte Thermometer ein, und suchte hierdurch die in der Tiefe der aufsteigenden Soole stattfindende Temperatur zu ermitteln. Der längere Zeitraum, welcher zum Ausbringen des Gestänges und der Thermometer aus so groſser

Tiefe von 580 Fuſs unvermeidlich war, macht diese Beobachtungen zwar unsicher, sie reichten aber doch hin, um mit Bestimmtheit erfahren zu haben, daſs die Soole in der Tiefe des Bohrlochs mit einer um einige Grad höheren Temperatur einströmt, als sie oben zu Tage tritt. Ein zweiter Versuch, welcher dazu diente, kleine Quantitäten Soole aus der Tiefe des Bohrlochs zu schöpfen, hat mit der vorigen Beobachtung übereinstimmend ergeben, daſs die Soole fast um ein ganzes Procent concentrirter und bereits mit Kohlensäure geschwängert sey. In dieser letzteren Beobachtung liegt auch zugleich der Beweis, daſs die Soole in der Tiefe bereits mit der Kohlensäure verbunden ist, und solche nicht erst durch Seitenspalten in oberen Teufen zugeführt erhält. Mit diesen Versuchen wurde noch ein dritter verbunden, welcher über den Ursprung der Soole Aufschluſs giebt, und durch die ganze Art, wie er ausgeführt wurde, viel Interesse darbietet. Für weitere Bohrarbeiten muſste es von groſser Wichtigkeit seyn, zu wissen, ob die in der Tiefe wärmer und concentrirter gefundene Soole wirklich in dem tiefsten Punkt des Bohrlochs eintrete, oder erst in höheren Teufen in den so sehr zerklüfteten Kalkschichten einen Ausweg in das Bohrloch finde. Diese interessante Frage wurde auf die Weise entschieden, daſs man in die Quelle mittelst eines Bohrgestänges ein kleines Kreiselrad einsenkte, welches durch die Bewegung des rasch aufsteigenden Soolstroms in Rotation gesetzt wurde. Das kleine Rad setzte hierbei eine Feder in Bewegung, welche in kurzen Zwischenräumen hammerartig an das Gestänge anschlug und dadurch eine Erschütterung in demselben bewirkte, die auſserhalb des Bohrlochs, beim Annähern des Ohrs an das Gestänge, deutlich wahrgenommen werden konnte. Das Kreiselrad war in allen Tiefen bis auf den Grund in Bewegung, was nicht hätte geschehen können, wenn in dem tieferen Theile des Bohrlochs die Quelle stagnirend wäre. Es muſs also die Soole in dem tiefsten

Punkt des Bohrlochs eintreten, und die geringe, zwischen dem Ende des Bohrlochs und dem natürlichen Soolcanal befindlich gewesene Gebirgsschicht durch die Gewalt des hydrostatischen Drucks und die, durch den auffallend niederen Barometerstand noch vermehrte innere Spannung gesprengt haben. Aufser den geognostischen Verhältnissen, und aufser der directen Wahrnehmung, dafs die Soole aus der Tiefe in die bedeutendsten Bohrlöcher einströmt, spricht auch ganz besonders die hohe Temperatur der Quellen dafür, dafs wir ihre Bildungswerkstätte in viel gröfseren Teufen zu suchen haben, als sie durch die bedeutendsten Bohrlöcher erreicht wurde. Nach den sechsjährigen Beobachtungen des Hrn. Dr. Bode ist die mittlere Jahreswärme von Nauheim 10°,1 C.; mithin übersteigt die Temperatur der wärmsten, dortselbst entspringenden Quellen diese um 23°,7. Wollte man hierauf eine Rechnung gründen, um die Tiefe zu ermitteln, bis zu welcher das die Quellen speisende Wasser durch die steil einfallenden Schichten des Gebirgs geleitet wurde, so erhielte man als geringste Tiefe 2200 pariser Fufs. Es ist aber fast gewifs, dafs die Soole aus noch beträchtlicheren Tiefen stammt, indem die angegebenen Beobachtungen es wahrscheinlich machen, dafs die Soole aller Brunnen durch die wilden Wasser der oberen Teufen bereits verdünnt und abgekühlt zu Tage tritt.

Ungeachtet der geringen Concentration fördern die Nauheimer Quellen durch ihre aufserordentliche Ergiebigkeit eine beträchtliche Menge fester Bestandtheile zu Tage. Nach den früheren Angaben liefert allein die Quelle Nro. 7 jährlich über 30 Millionen Cubikfufs Soole, wodurch gleichzeitig über 50 Millionen Pfunde fester wasserfreier Salze dem Erdinnern entzogen werden, welche bei dem ihnen eigenthümlichen spec. Gewicht eine Cubikmasse von 100 Fufs Länge, 100 Fufs Breite und 50 Fufs Höhe repräsentiren.

Erwägt man nun, dafs die übrigen artesischen Brunnen

Nauheims, sowie die vielen in der Nähe befindlichen salinischen Quellen der Wetterau, zum Theil schon seit Jahrtausenden in ähnlicher Weise fortwährend die Tiefe des hier abgelagerten Gebirges auslaugen, so gelangt man zur Ueberzeugung, dafs in den Gebirgsschichten, in denen vorzugsweise die Bildungswerkstätte dieser zahlreichen Quellen zu suchen ist, sich viele und bedeutende Höhlenräume vorfinden müssen, die sämmtlich als unermefsliche Soolreservoire dienen. In diesen findet das Salzwasser nicht allein die geeignetste Gelegenheit, sich mit der aus den glühenden Regionen der Erde aufsteigenden Kohlensäure zu schwängern und, hierdurch unterstützt, den Auslaugungsprocefs fortzusetzen, sondern es findet auch hinreichende Zeit, um sich mit so grofser Gleichmäfsigkeit, als wir es bei dessen zu Tage treten beobachten, auf die höhere Temperatur der umgebenden Gebirgsschicht allmählig zu erwärmen.

Hiernach ist es wahrscheinlich, dafs die Soole nicht gleich dem süfsen Quellwasser, welches gröfstentheils binnen einem Jahre zweimal dem atmosphärischen Destillationsprocefs unterworfen ist, rasch von ihrer Bildungsstätte an die Erdoberfläche gelangt, sondern dafs sie viele Jahre, vielleicht Jahrhunderte hindurch in den ausgespülten Räumen der von wasser- und gasdichten Erdmassen bedeckten Gebirgsschichten verweilt, bis sie endlich, auf langem Lauf durch die spärlichen Klüfte und Spalten des oberen Gebirgs, oder durch die directer zu ihm führenden Bohrlöcher einen Ausweg nach der Erdoberfläche findet.

In diesen Verhältnissen liegt ferner auch die Nothwendigkeit begründet, dafs alle diesem Quellensystem angehörenden Soolquellen nicht durch Auslaugung eines Steinsalzlagers oder sehr salzreicher Mergel-, Thon- oder Gypsschichten entstanden sind (wie man solches sehr vielfach bei den reichen Salzquellen direct wahrgenommen hat, und defshalb für alle derartigen Quellen bis jetzt allgemein annahm), sondern dafs sie im

Gegentheil entweder einer langsamen Auswaschung sehr salzarmer, aber sehr mächtiger sedimentärer Erdschichten, oder der directen Mitwirkung von Meerwasser ihre Bildung verdanken.

Diese aus geologischen Verhältnissen gewonnene Ansicht wird durch die chemische Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Quellen ebenfalls unterstützt.

Vergleicht man nämlich die früher mitgetheilten Analysen mit der Zusammensetzung solcher Soolen, welche aus steinsalzführenden Gebirgen abstammen, und abstrahirt hierbei von den durch die Kohlensäure in Lösung gebrachten Erdsalzen, so unterscheiden sich die Nauheimer Quellen von diesen aufser durch ihre geringe Concentration, besonders durch ihren fast gänzlichen Mangel an Gyps, sowie durch einen grofsen Gehalt an Chlorcalcium, welches letztere Kalksalz in solchen Soolen fast ganz fehlt. Mit dem Meerwasser zeigt dagegen die fragliche Soole eine viel gröfsere Uebereinstimmung, so dafs man sie für ein mit Kohlensäure übersättigtes, verdünntes Meerwasser ansehen könnte. Die einzige Abweichung, welche die Nauheimer Soole hiervon zeigt, liegt darin, dafs in ihr der beträchtliche Gehalt des Meerwassers an Chlormagnesium zum grofsen Theil durch Chlorcalcium ersetzt ist. Diese Differenz beruht vielleicht auf einer chemischen Umsetzung, welche das Chlormagnesium bei Gegenwart von freier Kohlensäure und kohlensaurem Kalk, nach einem von mir angestellten Versuche erfahren kann. Es ergab sich nämlich, als man eine vollkommen neutrale Lösung von Chlormagnesium längere Zeit mit reinem kohlensaurem Kalk digerirte, dafs die Lösung von Stunde zu Stunde immer mehr Kalk enthielt. Dieses wurde namentlich unterstützt, wenn die Lösung zugleich freie Kohlensäure enthielt *).

*) Sollte dieser bis jetzt nur sehr oberflächlich angestellte Versuch sich in so weit bestätigen, dafs der gröfsere Theil der Talkerde gegen

Nimmt man an, daſs die Quellen Nauheims durch Auslaugung mächtiger sedimentärer Meerbildungen entstanden seyen, so kann es nicht befremden, daſs das relative Verhältniſs der darin aufgelösten Chlorverbindungen nicht dasselbe ist, in welchem sie im Meerwasser auftreten, und wie sie somit auch in den aus dem Meer abgesetzten Gebirgsmassen enthalten sind. Es muſs dieſs, auſser von den quantitativen Verhältnissen, besonders von der Löslichkeit dieser Salze abhängen. Hierdurch erklärt sich aber, wie das Chlorcalcium, als löslichstes Salz, in der Soole in relativ gröſserer Menge als die übrigen auftritt, und der Gyps auf ein Minimum reducirt ist.

Alle diese Folgerungen bestätigen die oben ausgesprochene Ansicht über die Bildung unserer Quellen aufs vollständigste, und lassen dieselbe somit als die wahrscheinlichste erscheinen. Es ist aber dennoch nicht unmöglich, daſs die Anwesenheit von Meerwasser die Bildung dieser Quellen unterstützt hat.

Die Nivellements der Main - Weser - Eisenbahn haben nämlich ergeben, daſs die Höhe Nauheims, welche auf barometrische Messungen gegründet war, falsch ist, und daſs die dortselbst erbohrten Quellen nicht 670 Fuſs über dem Niveau des Meeres entspringen, sondern, wie aus nachfolgenden Nivellements hervorgeht, nur 435 pariser Fuſs darüber liegen.

Bahnhof	zu	Frankfurt	300	pariser	Fuſs
„	„	Bonames	352	„	„
„	„	Vilbel	338	„	„
„	„	Niederwöllstadt	395	„	„
„	„	Friedberg	449	„	„
„	„	Nauheim	490	„	„ *)

Kalk ausgetauscht werden könnte, so dürfte dieſs für die Bildung der dolomitischen Kalke von gröſstem Interesse seyn.

*) Liegt 83 Fuſs über dem Nullpunkt des Fuldapegels bei Cassel.

Usaspiegel daselbst	435	pariser Fufs
Bahnhof zu Butzbach	618	„ „
„ „ Langgöns	625	„ „
„ „ Giefsen	493	„ „
„ „ Lollar	511	„ „

Da nun das Bohrloch des grofsen Sprudels 491,6 pariser Fufs tief ist, so geht dasselbe noch über 50 Fufs unter den Meeresspiegel herab.

Es wäre daher nicht unmöglich, dafs in dieser Tiefe das zerklüftete Gebirge mit Meerwasser erfüllt sey, und dafs dasselbe, nachdem es mit Kohlensäure geschwängert und sich mit Erdsalzen beladen hätte, von dem zwischen den steilen Schichten des Schiefergebirgs angesammelten Tagewasser, sowie von der durch die hohe Temperatur vermehrten Spannung der Kohlensäure in die Höhe geprefst würde.

Welche von beiden Erklärungsweisen man auch annehmen mag, so setzen sie übereinstimmend einen unermefslichen Vorrath von Soole in der Tiefe voraus, der selbst bei der Reichhaltigkeit dieser Quellen jeden Gedanken an ein Erschöpfen derselben ausschliefst. Ueberall, wo man so glücklich ist, den Wechsel zwischen dem Uebergangskalk und dem Taunusschiefer zu erbohren, wird man eine den Nauheimer Sprudeln ähnliche, mächtige Soolquelle erhalten, ohne auch nur im geringsten jene zu alteriren. Die Richtigkeit dieser für die Saline, wie für das Bad gleich wichtigen Ansicht wird bereits durch die Erfahrung, dafs der grofse Sprudel unbeschadet aller übrigen Quellen emporbrechen konnte, vollkommen verbürgt.

Die Mächtigkeit und die hohe Temperatur der Nauheimer Quellen sind es aber nicht allein, welche diese auszeichnen, sondern der Kohlensäurereichthum ist es hauptsächlich, welcher den Quellen so viel Eigenthümliches und deren ganzer Erscheinung ihren grofsartigen Character verleiht. Die genaue Bestimmung der bedeutenden Kohlensäuremengen, welche mit

der Soole zu Tage treten, ist mit so großen Schwierigkeiten verknüpft, daſs sie bis jetzt nur einmal und zwar von Bunsen an der jetzt nicht mehr existirenden Quelle Nro. 5 versucht wurde. Die Methode, welche Bunsen hierbei anwandte, gründet sich darauf, daſs er die Kohlensäure, welche unmittelbar über der Quelle aufgefangen wurde, unter einer bestimmten Pressung durch Oeffnungen von genau ermittelten Querschnitten ausströmen lieſs, und die Gasmengen durch Rechnung bestimmte. Ungeachtet daſs diese Werthe, wie später hervorgehen wird, etwas zu gering sind, so habe ich doch, in Ermangelung anderer Anhaltspunkte, dieselben benutzt, um die Kohlensäuremenge des groſsen Sprudels, welche derselbe bei seinem Emportreten unmittelbar an die Atmosphäre abgiebt, annähernd zu bestimmen. Diese Rechnung ergab, daſs diese eine Quelle in jeder Minute über 71 Cubikfuſs Kohlensäure liefert, was für das Jahr über 5 Millionen Pfunde reiner Kohlensäure beträgt, mithin eine Masse Kohlensäure, wie sie durch die Verbrennung von 1500000 Pfunden Steinkohlen, oder durch das Brennen von 12 Millionen Pfunden Kalkstein entwickelt würde. Dieser, bis jetzt unbenutzt entweichende Gasstrom, würde hinreichen, um darauf einen jährlichen Betrieb von 40 Millionen Pfund Bleiweiſs zu gründen.

Erwägt man nun, daſs die Werthe, von welchen bei dieser Rechnung ausgegangen wurde, noch zu gering sind, ferner, daſs die Soole bei ihrem Emportreten nur ungefähr die Hälfte ihrer freien Kohlensäure im Gasgestalt abgiebt, indem sie ein dem Wasser gleiches Volum noch gelöst zurück hält, so bekommt man erst eine wahre Vorstellung von der ganz auſserordentlichen Reichhaltigkeit dieser Gasexhalationen.

Bisher haben wir angenommen, daſs die Kohlensäureentwickelung aus den Bohrlöchern zu Nauheim eine die dortigen Quellen zufällig begleitende und von dem Aufsteigen der Soole

allein bedingte Erscheinung sey. In Nachfolgendem werden wir aber sehen, dafs diefs durchaus nicht der Fall ist, dafs im Gegentheil das zu Tage treten dieser Quellen sich lediglich auf die Anwesenheit der Kohlensäure basirt, dafs die Nauheimer Soolquellen als Gasquellen zu betrachten sind, denen die Kohlensäure bis zu bestimmten Tiefen das einzige Movens ist, und dafs lediglich die Kohlensäure es ist, welche einen Theil der in der Tiefe mit ihr verbundenen gewesenen Soole zu Tage fördert.

Nach den Beobachtungen von Saussure absorbirt 1 Volum Wasser bei 18° C. und dem mittlern Barometerstand 1,060 Kohlensäure. Mit der Quelle Nro. 7 entweichen nach Obigem wenigstens 2 Volum Kohlensäure nebst 1 Volum Wasser von 39° C. Da nun durch die erhöhte Temperatur, wie durch die im Wasser gelösten Salze die Absorptionsfähigkeit des Wassers gegen die Kohlensäure sehr verringert wird, so ist es unmöglich, dafs die ganze Menge Kohlensäure in den oberen Teufen mit der Soole in Verbindung bleibt, sie wird vielmehr schon in beträchtlichen Tiefen anfangen, sich aus der Soole zu entwickeln und streben, in Gasgestalt nach Oben zu schwimmen. Jedes aufsteigende Gasbläschen stört die Ruhe der bis dahin zusammenhängenden, durchsichtigen Wassermasse und führt in dieser Richtung Wassertheilchen mit fort, die durch den immer geringer werdenden hydrostatischen Druck schneller und schneller ihre überschüssige Kohlensäure an die sie geleitenden und fortwährend sich vergröfsernden Gasbläschen aushauchen. Dieses nimmt immer mehr zu, bis aus Einem Volum beinahe drei geworden sind und der ganze Inhalt des Bohrlochs sich in einen perlenden Schaum verwandelt hat, wie wir ihn mit Bewunderung empor sprudeln sehen.

Eine solche Mischung von Gas und Wasser folgt den hydrostatischen Gesetzen nicht mehr, sie wird durch dieselbe

Ursache zu Tage gefördert, durch welche der Champagner aus der entkorkten Flasche moussirend in die Höhe sprützt.

Diese aus theoretischen Betrachtungen gewonnene Ansicht steht mit mehreren Eigenthümlichkeiten und Erscheinungen der gasreicheren Quellen Nro. 7 und Nro. 11 vollkommen im Einklang, so dafs sie zugleich den Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellungen enthalten.

An der Quelle Nro. 11 (sogenannter intermittirender Sprudel) hat sich ergeben, dafs, wenn die Steigröhren einen gewissen Durchmesser überschreiten, die ausfliefsende Soole nicht mehr zu-, sondern abnimmt, und zuletzt ganz aufhört überzuströmen, während die Kohlensäureexhalation noch kurze Zeit fortdauert, bis sie ebenfalls allmählig verschwindet. Eine ähnliche Erscheinung ereignet sich, wenn man die Bohrröhren dieser wasser- und gasreichen Quellen einige Zeit lang luftdicht verschliefst. Nach dem Oeffnen bricht keine Schaumpyramide, wie früher, empor, sondern man findet, dafs das Niveau der Quelle sich um viele Fufs gesenkt hat, und dafs dieselbe in der Röhre völlig stagnirt. Sie tritt nicht von selbst, wohl aber dann wieder zu Tage, wenn man sie durch einige Pumpenstöfse ansaugt.

Ist die Kohlensäure von einer gewissen Tiefe an das einzige Movens in der Soole, so wird letztere nur durch die Kohlensäure mit zu Tage gefördert werden können, wenn die Canäle und Röhren nicht so weit sind, dafs die einzelnen Kohlensäureblasen sich zu gröfseren vereinigen und ungehindert durch die Soole hindurch streichen können. Je weiter die Röhren also werden, desto mehr wird dieses der Fall seyn, und desto weniger Wasser wird die Kohlensäure im Vergleich mit in die Höhe reifsen, bis endlich das Verhältnifs der in der Tiefe nachfliefsenden Soole so gering ist, dafs die ganze Kohlensäuremenge derselben nicht mehr hinreicht, eine Bewegung in der immer todter werdenden Wassersäule zu bewirken.

Man sieht leicht ein, dafs derselbe Grund auch die zweite

Erscheinung verursachte, nur mit dem Unterschiede, dafs hierbei diese Ursache schneller wirken konnte, da sie plötzlich durch das Verstopfen der Quelle künstlich herbeigeführt wurde. Oeffnet man das Bohrloch, so bezeichnet das gesunkene Niveau der Quelle die Höhe, bis zu welcher dieselbe durch den hydrostatischen Druck gehoben wird, während die ihrer Kohlensäure beraubte todte, stagnirende Wassersäule den früheren Verschlufs vertritt; sobald daher dieser mittelst der Pumpe weggeräumt wird, beginnt das frühere Spiel der Quelle.

Eine andere hierher gehörige interessante Beobachtung ist die, dafs der grofse Sprudel bei niederem Barometerstand höher springt und mehr Soole producirt, als bei höherem. Diefs ist so regelmäfsig und so auffallend, dafs bei Anbringung von geeigneten Mefsvorrichtungen die Sprunghöhe dieser Quelle als umgekehrtes Barometer gebraucht werden könnte, wenn nicht eine, hiermit nicht im Zusammenhang stehende Beobachtung diefs beeinträchtigte. Es zeigt sich nämlich, dafs die atmosphärischen Niederschlage auch in so weit einen Einflufs auf die Quelle haben, als dieselbe ungefähr 4 Wochen nach anhaltendem Regen wasserreicher wird, ohne jedoch an Concentration und Temperatur einzubüfsen. Dieses rührt daher, dafs die innere Spannung durch das sich in den Schichten des Gebirgs reichlicher ansammelnde Tagewasser vermehrt wird.

Aus der Correspondenz unserer Quelle mit dem atmosphärischen Luftdruck erhellt, wie die kleinsten Veränderungen in der äufseren Spannung einen Einflufs auf die Kohlensäureentbindung ausüben; zugleich beweisen sie auch, dafs die Bildungswerkstätte der Quellen im vollständigsten Abschlufs von der äufsern Atmosphäre in der Tiefe existirt.

Wie sich also unter der Luftpumpe, durch die Verminderung des äufseren Drucks der Dampf aus der warmen Flüssigkeit leichter entbindet, so entwickelt sich hier, bei Abnahme der atmosphärischen Spannung, die Kohlensäure rascher und

lebhafter. Jede Aenderung des Barometerstandes um eine Linie mufs die Quelle um einen ganzen Zoll alteriren, so dafs die Schwankung in der Sprunghöhe des grofsen Sprudels allein durch den Wechsel des Barometerstandes einen ganzen Fufs betragen kann.

In dieser Aenderung, welche die Ergiebigkeit der Quellen durch die geringste Erhöhung des äufseren Drucks erfährt, liegt nun auch die grofse Schwierigkeit, die Kohlensäureexhalationen ihrer Gröfse nach zu bestimmen. Es ist daher mit Gewifsheit anzunehmen, dafs nach den Messungen an der früheren Quelle Nro. 5, bei welcher diese Quelle einer kleinen Pressung ausgesetzt werden mufste, die Menge der Kohlensäure um ein Bestimmtes zu gering ermittelt wurde.

Mit der Entbindung der Kohlensäure aus der Soole in der Tiefe steht noch eine andere Erscheinung im Zusammenhang, welche mehrere der Nauheimer Quellen darbieten. In Früherem wurde schon erwähnt, dafs der alte Sprudel, nachdem er erbohrt war, lange Zeit ein intermittirendes Verhalten beobachtete, welches später durch die Veränderung in seiner Verröhrung aufhörte. Ebenso zeigt der neue Trinkbrunnen ein intermittirendes stärkeres und schwächeres Aufquellen. Viel grofsartiger bietet aber diefs interessante Spiel der s. g. kleine intermittirende Sprudel, Quelle Nro. 11, in folgender Weise dar. Während 35 Minuten sprudelt sie ruhig über, indem sie den perlenden Soolstrom gleichmäfsig 2 Fufs über das Ende der Steigröhre treibt. Nach dieser Frist beginnt sie lebendiger zu werden, was sich in wenigen Secunden so steigert, dafs sie den ganzen Quellenschacht mit wogender und dampfender Soole erfüllt und ihren sprudelnden Inhalt bis zu einer Höhe von 18 bis 24 Fufs spritzt. Dieser, kaum 30 Secunden dauernden Eruption folgen oft einige Secunden der Ruhe, indem die Soole um einige Fufs in der Steigröhre sinkt, dann strömt sie wieder in früherer Weise gleichmäfsig über und wiederholt nach 5 Minuten das

eben beschriebene Spiel. Diese zweite Erschöpfung verlangt eine längere Ruhe, und so beginnt nach diesem Intervall die dritte Eruption erst nach 35 Minuten, und so fort.

Um die Ursachen dieser alternirenden Intermittenz verstehen zu können, ist es nöthig zu ermitteln, in welcher Tiefe die Kohlensäureentbindung zuerst beginnt.

Nach den Absorptionsversuchen von Dalton ist das Volumen, welches eine Flüssigkeit von einem Gase absorbirt, unter jedem Druck dasselbe, insofern nur die Temperatur ungeändert bleibt. In wie weit dieses Gesetz aber bei Erhöhung der Temperatur eine Modification erleidet, geht weder aus den Versuchen Dalton's, noch aus denen von Henry hervor. Die des letztern beweisen nur, dafs die Ansicht Dalton's, dafs bei allen Temperaturen das Volum des absorbirten Gases gleich sey, welches eine und dieselbe Gewichtsmenge Flüssigkeit bei constantem Druck aufnimmt, falsch ist.

Ich sah mich daher veranlafst, über diesen Gegenstand einige Versuche anzustellen. Da diese zunächst nur die Aufgabe hatten, die durch die Quelle Nro. 11 angeregte Frage zur Entscheidung zu bringen, so begnüge ich mich damit, hier nur vorläufig eine Versuchsreihe, ohne alle Correctionen für die Spannung des Wasserdampfes, anzugeben und behalte mir vor, diesen Gegenstand noch weiter auszuführen und die übrigen bis jetzt gewonnenen Resultate, sowie die Beschreibung der Apparate und der ganzen Methode in einer späteren Abhandlung ausführlicher mitzutheilen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs in einer starken Glasflasche, in der sich ein Manometer mit Millimetertheilung und ein Thermometer befanden, ganz luftfreies destillirtes Wasser in der Art mit 2 Volum Kohlensäure gesättigt wurde, dafs eine genau abgewogene Menge geschmolzenes kohlensaures Natron mit einer entsprechenden Menge reiner, ausgekochter Salzsäure diese Kohlensäure nach dem Verschlufs der Flasche

entwickelte. Da das hierdurch entstehende Chlornatrium noch nicht hinreichte, dem Wasser die Concentration zu geben, wie sie die Soole zeigt (2,80 pC.), so mufste noch die fehlende Menge geschmolzenes Kochsalz zugesetzt werden.

Nach 48 Stunden wurde die Flasche in einem grofsen Gefäfs mit Wasser allmählig von 0° bis zu 40° R. erwärmt und nach Erlangung einer constanten Temperatur das Manometer und Thermometer beobachtet. Um den Einflufs der Ausdehnung des Glases zu parallelisiren, war eine besondere Verrichtung an der Fassung der Flasche angebracht.

Das bei 0° und 760mm Barometerstand 90 Millimeter lange, durch Quecksilber abgesperrte Luftmanometer zeigte während der Versuche nachfolgenden Stand :

Temperatur der Flüssigkeit nach ° R.	Manometerstand	Entsprechender Druck in Atmosphären
bei 0	64	1,406
„ 2	59	1,526
„ 5	53	1,698
„ 9	47	1,897
„ 12	45	2,000
„ 15,5	40	2,250
„ 19	36	2,500
„ 25	31	2,857
„ 26	30	2,951
„ 27	29	3,051
„ 30	27	3,273

Aus dieser Tabelle geht hervor, dafs die Spannung der Kohlensäure incl. der Tension des Wasserdampfes bei der ungefähr 26° R. warmen Soolquelle 2,951 Atmosphären Druck beträgt. Die Kohlensäure wird daher nur so lange in Verbindung mit der Soole bleiben, als dieser Druck vollständig auf sie wirkt. Da nun eine Wassersäule von 32 pariser oder 36 Fufs hessisch gleich einem Atmosphärendruck ist, so kann in diesem

Falle die Kohlensäure aufser dem äufsern Luftdruck noch einer Wassersäule von circa 70 Fufs das Gleichgewicht halten. Die Kohlensäure würde daher auch erst 70 Fufs unter dem Niveau beginnen können, Gasgestalt anzunehmen, wenn die in den oberen Teufen des Bohrlochs befindliche Flüssigkeit die Dichtigkeit des reinen Wassers hätte. Ihre Dichtigkeit ist aber viel geringer, da sie aus einem Gemisch von Kohlensäure und Wasser besteht. Die Soole, wie sie dem Bohrloche entströmt, ist nach früheren Angaben ein inniges Gemenge von ungefähr gleichen Raumtheilen Wasser und Kohlensäure, mithin ihr spec. Gewicht nur 0,5, in der Tiefe von 70 Fufs ist diefs aber 1, woraus folgt, dafs die Wassersäule von dem Punkt an, wo die Kohlensäureentbindung aus der Soole beginnt, bis zu ihrem Ausflufs im Durchschnitt nur das spec. Gewicht von 0,7 besitzt. Es gehören also aufser dem Atmosphärendruck nicht nur 70, sondern ungefähr 100 Fufs dieses Gemenges dazu, um den berechneten hydrostatischen Druck hervorzubringen. In dieser Tiefe von circa 100 Fufs hat man also unstreitig den Beginn der Gasentwicklung in der fraglichen Quelle anzunehmen. Es fängt daher diese gerade an dem Punkt an, in welchem die Quelle in die 98 Fufs tiefe Verröhrung eintritt. Denken wir uns nun, dafs in den hier abgelagerten losen tertiären Massen um diesen untersten Theil der Röhre eine nur wenige Cubikfufs betragende Erweiterung oder Ausspülung existirt (Figur 2 der Tafel), wie solche durch das gewaltsame Einsenken der Röhren oder durch das Zusammenwirken der lösenden und mechanischen Kraft des Wassers allem Anschein nach herbeigeführt werden mufs, so sind alle Bedingungen erfüllt, um das beschriebene Phänomen zu veranlassen.

Nehmen wir zunächst an, die durch den Quellenstrang der Steigröhre zugeführte Soole erfülle alle Theile ihrer Leitung vollständig, so wird die an diesem Punkte sich noch schwach entwickelnde Kohlensäure sich nur sehr langsam in dem oberen

Theil dieser kleinen Erweiterung ansammeln. Sobald aber das Niveau des Wassers das Ende der Steigröhre erreicht hat, werden plötzlich aus diesem kleinen Reservoir in die Mündung der Röhre einige gröfsere, die Röhre ganz ausfüllende Gasblasen überströmen. Hierdurch wird sofort das hydrostatische Gleichgewicht gestört, indem die rasch aufsteigenden Gasmassen theils durch Verminderung des Drucks, theils durch die von der Soole fortwährend an sie ausgehauchte Kohlensäure sich schnell vergröfsern und bald einen beträchtlichen Theil der ganzen Steigröhre ausfüllen. Diese plötzliche Ausdehnung der 100 Fufs langen Wassersäule hat zur Folge, dafs die Soole mit aller Gewalt emporspritzt und das überraschendste und schönste Schauspiel darbietet, wie es eine moussirende Springquelle nur gewähren kann. Während dieser Eruption herrscht also in keinem Theil eine vermehrte Spannung, sondern im Gegentheil durch das ganze Quellensystem eine Verminderung des Drucks, demzufolge eine vorübergehende, aber sehr lebhafte Kohlensäureentwickelung in einer Tiefe beginnt, in welcher vor der Eruption auch noch nicht die geringste Entwickelung Statt finden konnte. Dieses veranlafst, dafs die aus dem kleinen, als Windkessel dienenden Gasreservoire während der Verminderung des Drucks entwichene Kohlensäure rasch ersetzt wird, und so kommt es, dafs jetzt dasselbe Spiel sich in viel kürzerer Zeit wiederholen kann. Während dieser zweiten Eruption kann aber die in der Tiefe unter dem Ende der Bohrröhre statthabende Gasentbindung nicht dieselbe Lebhaftigkeit als während der Dauer der ersten zeigen, da in so kurzer Frist die nur zum kleinsten Theil erneuerte Soole schon einen zu grofsen Theil ihrer Kohlensäure ausgehaucht hat. Es bedarf also jetzt einer längeren Ruhe, bis diese erschöpfte Soole abgeflossen und durch frische ersetzt wird. Wir sehen, dafs es nur einer Gelegenheit bedarf, durch welche sich an irgend einer Stelle in

der Tiefe Gas ansammeln kann, um früher oder später eine solche Eruption herbeizuführen.

Des leichteren Verständnisses wegen haben wir um das untere Ende der Röhre einen kleinen Höhlenraum angenommen. Dieses bedarf es im vorliegenden Falle aber nicht, da die Ursache zuverlässig in der eigenthümlichen Verröhrung dieser Quelle selbst liegt.

Bei Erbohrung der Quelle hatte man zunächst 7zöllige, hölzerne Röhren eingesenkt; da diese sich aber als zu weit ergaben, indem die Soole aus dem früher mitgetheilten Grunde nicht von selbst überflofs, so senkte man durch die weite hölzerne Verröhrung nur 4zöllige eiserne Röhren bis zur Tiefe von 97 Fufs ein, und verschlofs den um die engeren eisernen Röhren bleibenden Zwischenraum an der oberen Mündung durch Holzverkeilung ziemlich dicht (siehe Figur 3 der Tafel). In diesem, zwischen der ganzen Röhre befindlichen Raum von circa 15 Cubikfufs Inhalt mufste alsbald das Wasser durch das sich darin ansammelnde Gas verdrängt, und somit um die ganze Röhre ein förmlicher Windkessel von 97 Fufs Höhe gebildet werden.

Die hier beschriebene Erscheinung der Quelle Nro. 11 hat, wie die dafür aufgestellte Erklärung zeigt, nach Bunsen's anziehenden Schilderungen und nach dessen ebenso einfacher, als geistreicher Erklärung, viel Aehnlichkeit mit dem imposanten Phänomen des grofsen Geisers auf Island.

Während in dem Geiser die Spannung des überheifsen Wasserdampfes die Erscheinung einleitet, bewirkt sie in unserem Fall die viel gröfsere Spannung der Kohlensäure schon bei einer Temperatur von 30° C.

Was den geiserartigen Eruptionen unserer Quelle noch mehr Eigenthümlichkeit verleiht, ist das gänzliche Verschwinden dieser Erscheinung, sobald man eine kleine Veränderung in dem oberen Theil der Steigröhre vornimmt.

Die Eruptionen der Quelle waren für die Gasbäder ein grofser Uebelstand, auch befürchtete man, dafs diese gewaltsamen Störungen für die Existenz der ganzen Quelle gefährlich seyn könnten. Defshalb bemühte man sich lange, diese Erscheinung der Quelle zu nehmen, was endlich durch das Einhängen eines engen Blechrohrs vollständig gelang. Die vielen hierüber angestellten Versuche ergaben nachfolgende überraschende Resultate :

Weite der eingehängten Röhren in Fufsen	Länge der eingehängten Röhren in Fufsen	Ausflufsmenge in Cubikfufs in 24 Stunden	Verhalten der Quelle
0,25	27	24050	constant
»	17	25317	dito
»	11,75	26213	einzelne kleine Aufwallungen
»	6,75	27577	dito
»	3,3 *)	28691	mit Eruption
»	3,3	25734	constant
0,283	5,30	—	1 Stunde constant, dann Eruption
»	7,75	—	Eruption
»	10,25	27572	constant
0,3	10,25	27972	nach einigen periodischen Erhebungen constant.

Aus dieser Tabelle geht hervor :

1) dafs die Ausflufsmenge durch Verengung des oberen Theils der Steigröhren nach bestimmten Verhältnissen sehr bedeutend vermehrt wird;

2) dafs in den oberen 10 Fufs der Quelle die Kohlensäure lediglich als Movens wirkt;

3) dafs die Eruptionen ganz unabhängig sind von der Menge des ausfliefsenden Wassers;

*) Bei diesem fünften Versuch hatte sich ergeben, dafs die Soole aufser aus der oberen Mündung auch zwischen den Röhren aufstieg und oben durch den zahnförmigen Ausschnitt der eisernen Röhre ebenfalls abflofs, wefshalb solches bei dem sechsten Versuch verhindert wurde.

4) dafs die Eruptionen allein durch den in der Steigröhre herrschenden Druck bedingt sind.

Diese 4 Punkte erklären sich so :

Durch das Einsenken einer engeren Röhre, oder, was dasselbe ist, durch Verengerung des oberen Theils der Steigröhre wird die sich entwickelnde Kohlensäure mehr zusammen gehalten und so in den Stand gesetzt, gröfsere Mengen Soole zwischen ihren Blasen mit in die Höhe zu schaffen. Geht jedoch die enge Röhre noch bis unter das Niveau, bis zu welchem der hydrostatische Druck die Soole hebt, so wird bei dem kleineren Querschnitt der Röhre die der Höhe zuströmende Soolmenge verringert, defshalb ist die Ausflufsmenge bei einem kürzeren Einsatzrohr gröfser, als bei einem langen von gleichem Durchmesser.

Da in sämmtlichen Versuchen bei Anwendung von 6 bis 10 Fufs langen Einsatzröhren das beste Resultat erzielt würde, so mufs von dieser Tiefe an die gasförmige Kohlensäure allein als hebende Kraft wirken.

Durch die Einsatzröhren wird der ganze Druck der aufsteigenden Flüssigkeitssäule vermehrt, indem eine gröfsere Menge Flüssigkeit als vorher eine engere Röhre mit vermehrter Geschwindigkeit und bis zu gröfserer Höhe aufsteigt *). Lange Einsatzröhren vermehren defshalb den Druck stärker als kürzere. Dieser durch die Einsatzröhre vermehrte Druck ist bei einer gewissen Länge derselben hinreichend, die in der Tiefe von 98 Fufs beginnende Gasentwickelung zu unterdrücken, wodurch auch die Zufuhr an Kohlensäure in dem Zwischenraum der hölzernen und eisernen Röhren abgeschnitten und somit die Veranlassung der Eruptionen beseitigt ist.

---

*) Durch die Anwendung von Einsatzröhren vermehrt sich die Sprunghöhe von 2 auf 4 bis 4½ Fufs.

Da es mir hauptsächlich darauf ankam, die der Quelle so ganz eigenthümliche Alternationen der Intermittenz genügend zu erklären, so habe ich auch versucht, diese oben entwickelte Theorie dieses Phänomens experimentell zu beweisen, was durch Anwendung des in Figur 4 der Tafel abgebildeten Apparates vollständig gelang.

A ist ein groſser Säureballon von hellgrünem starken Glase, welcher bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist und auſserdem 2 bis 3 Pfund Kreide in groben Stücken enthält. Auf dem Ballon befindet sich eine hölzerne Fassung B, durch welche die 4 Glasröhren a, b, c, d gehen, die, wie die Fassung selbst, mit Mineraltheer luftdicht verkittet sind. Auf der 1 Zoll weiten und 8 Fuſs hohen Röhre a befindet sich das runde, 2½ Fuſs im Durchmesser habende, flache Blechgefäſs C, welches die 2 Abguſsröhren c und e hat und durch die 3 Stützen des Stativs D getragen wird. Läſst man nun aus dem Gefäſs E, in welchem sich ganz verdünnte Salzsäure befindet, solche durch die Röhre b in den Ballon abflieſsen, so beginnt sofort eine starke Kohlensäureentwickelung, welche die Luft, die aus der kleinen offenen Röhre d entweicht, aus dem oberen Theil des Ballons rasch verdrängt. Schlieſst man nach einiger Zeit die Röhre d, so drückt die sich entwickelnde Kohlensäure auf die Flüssigkeit und preſst diese, mit Kohlensäure geschwängert, in der Steigröhre a in die Höhe, bis sie endlich in C und von da durch e in F abflieſst.

Sobald der Stand der Flüssigkeit in A das Niveau der Steigröhre erreicht hat, sieht man einige groſse Gasblasen in a eintreten, und es erfolgt sofort eine ziemlich heftige Eruption, welche mehrere Secunden andauert und die stark moussirende Flüssigkeit 6 bis 9 Fuſs in die Höhe spritzt. Während dieses Vorganges sieht man die vor der Eruption nur schwach perlende Flüssigkeit in A stark aufschäumen, und schnell einen groſsen Theil ihrer Kohlensäure aushauchen, wodurch schon wieder

nach einer Minute eine ähnliche Eruption erfolgt; alsdann dauert es aber gewöhnlich 10 Minuten, und so währt das Spiel fort, bis die Säure erschöpft ist, oder man deren Zufluſs unterbricht. Sobald die Flüssigkeit ordentlich mit Kohlensäure gesättigt und die Kohlensäureentwickelung in A recht lebhaft geworden ist, kann man das Gefäſs E entfernen und die in C austretende saure Flüssigkeit durch die bis dahin geschlossen gewesene Röhre c nach A wieder abflieſsen lassen, was dadurch möglich wird, daſs die ihrer Kohlensäure beraubte Flüssigkeit schwerer ist, als die mit Kohlensäure gemengte, wie sie in der Röhre a aufsteigt. Die Kohlensäure unterhält alsdann die Circulation im Apparate selbst so lange, bis ihre Entwickelung zu schwach wird.

Der Apparat giebt uns also alle Erscheinungen, wie sie uns die Quelle zeigt, treu wieder und liefert somit eine neue Stütze für die Haltbarkeit der für die Erscheinungen der besprochenen Quellen entwickelten Theorieen.

Schlieſslich habe ich noch anzuführen, daſs ich mich bei vorstehender Untersuchung vielfach der Belehrung und der Unterstützung der Herren Ober-Salineninspectoren Schreiber und Ludwig und des Herrn Bergassessor Avenarius zu erfreuen hatte; namentlich muſs ich hervorheben, daſs Herr Ludwig mir aufs bereitwilligste die Beschreibung seiner nächstens erscheinenden werthvollen geognostischen Karte der Wetterau im Manuscript mitgetheilt hat, und daſs ich in dem geognostischen Theil der Abhandlung Mehreres daraus entlehnt habe. Ich fühle mich daher verpflichtet, den genannten Herren hiermit öffentlich meinen Dank auszusprechen.

Ueber einige neue mellithsaure Salze;

von Dr. *C. Karmrodt* *).

Von der Mellithsäure sind bis jetzt nur wenige Salze bekannt gewesen. Als einen Beitrag zur Ausfüllung der noch vorhandenen Lücken habe ich die folgenden Salze dargestellt und näher untersucht. Die dazu angewandte Säure wurde auf die bekannte Art aus dem Silbersalze dargestellt mit aller nöthigen Vorsicht, um sie frei von Ammoniak zu erhalten. Die Bestimmung der Mellithsäure geschah theils aus der Differenz nach der Bestimmung der anderen Bestandtheile, theils durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd aus der Silbermenge nach dem Glühen des Niederschlags.

1. *Mellithsaures Palladiumoxydul.* Palladiumoxydul, durch Ausfällen von Palladiumchlorür mit kohlensaurem Natron in der Siedhitze erhalten, neutralisirt die Mellithsäure vollständig. Die braune, bis zur Syrupdicke concentrirte Flüssigkeit setzt keine Krystalle ab. Beim Verdampfen zur Trockne hinterläfst sie amorphes braunes mellithsaures Palladiumoxydul.

Von Ammoniak wird dieses Salz zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, die beim Verdunsten farblose rhombische Prismen bildet, die oft zu Zwillingen und Drillingen verwachsen sind. Sie sind eine Verbindung von mellithsaurem Palladiumoxydul mit Ammoniak = $PdO, C^4 O^3 + 2 NH^3, 2 HO$, bestehend in 100 Theilen aus :

	gefunden		berechnet :
Palladiumoxydul	37,90	37,82	37,97
Mellithsäure	29,73	29,65	29,79
Ammoniak	19,65	20,21	21,08
Wasser	12,72	12,32	11,16
	100,00	100,00	100,00.

*) Aus dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1851. W.

Die Analyse ist freilich insofern mangelhaft, als nur der Palladium- und der Wassergehalt bestimmt wurde. Letzterer ging erst bei 150° vollständig weg, zugleich aber auch etwas Ammoniak.

Trocknes Palladiumchlorür löst sich in concentrirter wässeriger Mellithsäure leicht mit brauner Farbe auf. Ammoniak giebt darin einen Niederschlag von rothem Palladiumchlorür-Ammoniak, der sich bei einem geringen Ueberschufs des letzteren in der Wärme leicht löst und beim Verdunsten zarte spiefsige Krystalle bildet, die bei 100° getrocknet 7,595 pC. Wasser verlieren und nach dem Glühen 32,91 pC. metallisches Palladium liefern.

2. *Mellithsaures Palladiumoxydul-Natron.* Dieses Doppelsalz krystallisirt aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung in Form trigonaler Pyramiden, deren je zwei um 180° um ihre Längsaxe verdreht in einander gewachsen sind. Es enthält das Salz 34,0 pC. Palladium.

3. *Mellithsaures Palladiumoxydul-Kali* entsteht wie das Natronsalz und krystallisirt in undeutlichen, warzenförmig gruppirten Prismen, die an der Luft zerfliefsen.

4. *Mellithsaures Quecksilberoxydul.* $HgO, C^4O^3 + 2HO$. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit mellithsauren Alkalien und mit freier Mellithsäure einen sehr feinkörnigen weifsen Niederschlag, welcher in Wasser fast unlöslich ist. Salpetersäure löst ihn leicht auf. Bei 190° getrocknet ist der Niederschlag wasserfrei. Bei 100° getrocknet besteht er in 100 Thln. aus :

	gefunden	berechnet
Quecksilberoxydul	76,56	75,92
Mellithsäure	16,85	17,52
Wasser	6,59	6,56
	100,00	100,00.

Das Wasser geht bei 190° weg. Nachdem das Quecksilberoxydul durch Erhitzen mit Königswasser in Oxyd verwandelt

war, wurde aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung das Quecksilber durch Schwefelammonium gefällt und als Schwefelquecksilber gewogen.

5. *Mellithsaures Quecksilberoxyd.* $HgO, C^4 O^3 + 2 HO$.
Mellithsäure verbindet sich mit Quecksilberoxyd, wenn man beide mit wenig Wasser zusammenreibt und etwas erwärmt, zu einer weißen körnigen Masse. Mellithsaure Alkalien, und auch freie Mellithsäure, geben in salpetersaurer Quecksilberoxydlösung einen weißen, voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen harte, schwere Stücke bildet, beim Erwärmen in concentrirter Salpetersäure löslich ist und aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt wird. Bei 200° verliert er das Wasser. Bei 100° getrocknet enthält das Salz:

	gefunden	berechnet
Quecksilberoxyd	61,50	62,08
Mellithsäure	28,13	27,59
Wasser	10,37	10,33
	100,00	100,00.

6. *Mellithsaures Nickeloxydul.* $NiO, C^4 O^3 + 8 HO$.
Wird eine Mellithsäurelösung mit kohlensaurem Nickeloxydul in der Wärme gesättigt, so scheidet sich eine grasgrüne, halbflüssige Masse ab, die beim Erkalten trübe und fester wird, und durch Kneten zwischen den Fingern ausgewaschen werden kann. Das Salz wird an der Luft hart und glasig, und bekommt ganz das Ansehen des Chrysoprases. In Wasser ist es schwerlöslich; verdünnte Salz- und Salpetersäure lösen es leicht auf. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

	gefunden			berechnet
Nickeloxydul	—	23,95	23,64	23,83
Mellithsäure	—	30,47	30,20	30,49
Wasser	46,24	45,58	46,16	45,68
		100,00	100,00	100,00.

Bei 160° verliert dieses Salz 4 Atome, bei 180° noch 8 Atome Wasser. Das letzte Wasseratom geht erst bei 200° weg.

Das Nickel wurde als Metall, in Wasserstoffgas geglüht, gewogen.

Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Salz erhalten wurde, lieferte nach dem Verdunsten noch zarte rhombische Prismen (mit doppelter Zuschärfung), die in Wasser viel leichter löslich sind, als das erstere Salz. Es ist NiO, C^4 O^3 + 3 HO, und besteht in 100 Theilen aus;

	gefunden			berechnet
Nickeloxydul	32,65	32,27	33,01	33,35
Mellithsäure	42,92	43,04	42,88	42,67
Wasser	24,43	24,69	24,11	23,98
	100,00	100,00	100,00	100,00.

7. *Mellithsaures Cobaltoxydul.* CoO, C^4 O^3 + 6 HO. Ein ähnliches Verhalten wie das Nickeloxydulsalz zeigt auch das Cobaltoxydulsalz bei seinem Entstehen. Es scheidet sich beim Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Cobaltoxydul in der Wärme als eine braune schmierige Masse ab, die beim Erkalten zu einem Stück erstarrt, oder wenn sie während des Erkaltens mit einem Glasstab bewegt wird, sich als körnig-krystallinisches Pulver (a) absetzt. Kaltes Wasser löst $^1/_{41380}$ davon auf, heisses viel mehr, aus welcher Lösung sich beim Erkalten ein blassröthliches Pulver (b) absetzt, das unter dem Mikroscope aus kurzen rhombischen Prismen bestehend erscheint. 100 Theile des Salzes enthalten:

	a.	b.		berechnet
Cobaltoxydul	27,00	25,75	26,33	26,87
Mellithsäure	34,59	35,08	35,21	34,43
Wasser	38,41	39,22	38,46	38,70
	100,00	100,00	100,00	100,00.

8. *Mellithsaures Eisenoxydul.* 2 FeO, C^4 O^3 + 3 HO. Mellithsaures Ammoniak erzeugt mit schwefelsaurem Eisenoxydul

einen grünlichweifsen Niederschlag, der beim Erwärmen wieder verschwindet. Beim Kochen dieser Flüssigkeit entsteht ein citronengelber Niederschlag von basisch-mellithsaurem Eisenoxydul, der beim Trocknen hellolivengrün wird, und aus mikroscopischen Krystallen, die Octaëder-Würfel sind, besteht. Das Salz ist in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure aber leicht löslich. Bei 190° verliert es alles Wasser. Es enthält in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Eisenoxydul	48,80	49,00
Mellithsäure	32,51	32,65
Wasser	18,49	18,35
	99,80	100,00.

9. *Mellithsaures Manganoxydul.* MnO, $C^4 O^3 + 6 HO$. Erhalten durch Sättigen der Mellithsäure mit kohlensaurem Manganoxydul. Beim Erwärmen der Flüssigkeit wird ein weifses Pulver gefällt, das unter dem Mikroscope aus büschelförmig vereinigten Nadeln besteht. Kaltes Wasser löst mehr von diesem Salze auf, als heifses Wasser. Letzteres nur $^1/_{800}$. 100 Theile dieses Salzes enthalten :

	gefunden	berechnet
Manganoxydul	25,75	25,85
Mellithsäure	34,24	34,91
Wasser	40,01	39,24
	100,00	100,00.

Das Mangan wurde durch Glühen des Salzes an der Luft als Oxyd-Oxydul erhalten und gewogen.

10. *Mellithsaures Zinkoxyd.* ZnO, $C^4 O^3 + 5 HO$. Dieses Salz wird erhalten beim Neutralisiren wässeriger Mellithsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd. Es scheidet sich als Krystallpulver ab, das aus vierseitigen, rectangulären Prismen besteht. Kaltes Wasser löst ziemlich viel davon auf, aus welcher Lösung sich das Salz bei 55—60° zum Theil wieder absetzt. Verdünnte Säuren, auch Mellithsäure, lösen es leicht auf.

Dieses Salz enthält in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
Zinkoxyd	30,00	29,24	30,34
Mellithsäure	36,02	37,55	35,97
Wasser	33,67	33,66	33,69
	99,69	100,45	100,00.

Dieses Salz verliert das Wasser erst bei 205°.

Aus der Lösung dieses Salzes scheidet Alkohol ein anderes Salz mit nur 3 At. Wasser ab in Form käsiger Flocken, die sich unter dem Mikroscope als ein Gewirre von feinen Nadeln zeigen. Es ist viel leichter löslich als das erste. Die Analyse ergab :

	gefunden		berechnet
Zinkoxyd	36,12	35,98	35,07
Mellithsäure	41,70	42,62	41,57
Wasser	22,35	21,57	23,36
	100,17	100,17	100,00.

Schon bei 160° verliert das Salz den ganzen Wassergehalt.

11. *Mellithsaure Talkerde*. MgO, $C^4 \cdot O^3 + 6 \cdot HO$. Beim Neutralisiren wässeriger Mellithsäure mit kohlensaurer Talkerde in der Wärme, scheidet sich das Salz im amorphen Zustande in Gestalt klarer ölförmiger Tropfen ab, die beim Erkalten trübe werden und an der Luft krystallinisch erstarren. Wasser nimmt wenig von diesem Salze auf. Es besteht aus :

	gefunden	berechnet
Talkerde	17,53	16,83
Mellithsäure	40,17	39,16
Wasser	41,75	44,01
	99,45	100,00.

Das Salz verliert erst bei 180° den ganzen Wassergehalt. Bei 150° verliert es 4 Atome.

Durch Alkohol wird die Lösung dieses Salzes milchig getrübt, und nach mehreren Stunden haben sich daraus kleine

vierseitige Prismen abgesetzt. Wird zu viel Alkohol zugesetzt, so ist noch nach acht Tagen die Flüssigkeit milchig.

Das krystallisirte Salz ist = MgO, C^4O^3 + 7 HO und besteht in 100 Theilen aus:

	gefunden	berechnet
Talkerde	15,43	15,92
Mellithsäure	36,57	37,02
Wasser	48,00	47,06
	100,00	100,00.

14. *Mellithsaures Strychnin.*

Beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Mellithsäure mit einer weingeistigen Strychninlösung wird diefs Salz als krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der nach dem Trocknen blendend weifs und schimmernd ist. Alkohol löst keine Spur davon auf. Kaltes Wasser löst ungefähr $^1/_{1500}$, und siedendes $^1/_{630}$, aus welcher Lösung es beim Erkalten in seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten Prismen erhalten wird. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° nur 1,2 pC. Wasser, bei 120° 1,7 pC. Bei 170° fängt es an gelb und zersetzt zu werden. Zwei Mellithsäurebestimmungen durch Fällung der siedend gesättigten Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd gaben 20,27 und 20,5 pC. Säure. Hiernach scheint dieses Salz auf 1 Atom Strychnin 2 Atome Mellithsäure zu enthalten.

15. *Mellithsaures Chinin.*

Alkoholische Chininlösung erzeugt mit Mellithsäure einen weifsen voluminösen Niederschlag, der beim Auswaschen mit wässerigem Weingeist krystallinisch wird, und aus perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln besteht. Kaltes Wasser löst sehr wenig, heifses etwas mehr davon auf, was sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver abscheidet. Bei 100° verliert es kein

Wasser, bei 130° wird es schwefelgelb, unter Verlust von etwas Wasser und Ammoniak. Auch dieses Salz scheint auf 1 Atom Basis 2 Atome Säure zu enthalten. Durch Fällung mit Silber wurden 37,5 und 38 pC. Mellithsäure gefunden.

16. *Mellithsaures Cinchonin.*

Es entsteht wie das Chininsalz, und ist auch in seinem Verhalten demselben sehr ähnlich. Es enthält ebenfalls 2 Atome Säure. Die Analyse gab 37,4 und 37,6 pC.

17. *Mellithsaures Morphin.*

Wässerige Mellithsäure wird in der Kälte von Morphin vollkommen neutralisirt. Beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt das neutrale Salz als bräunliche, amorphe spröde Masse.

Löst man in heifser concentrirter Mellithsäurelösung Morphin auf, so beginnt bald die Abscheidung eines weifsen krystallinischen Salzes, das unter dem Mikroscope aus feinen Nadeln bestehend erscheint. In Alkohol und Aether ist es nicht, und in kaltem Wasser etwas mehr löslich als in heifsem. Kali und Ammoniak lösen es leicht auf. Bei 110° verlor es nur 2 pC. an Gewicht. Es gab bei der Analyse 25,2 und 24,6 pC. Mellithsäure. Demnach mufs es ebenfalls auf 1 Atom Base 2 At. Säure enthalten.

18. *Mellithsaures Solanin.*

Mit Solanin bildet die Mellithsäure ein neutral reagirendes Salz, dessen Lösung sich beim Verdampfen zur Trockne zersetzt. Aus dem zur Trockne verdampften Salze ist freie Mellithsäure ausziehbar, und fast reines Solanin bleibt als Rückstand.

19. *Mellithsaures Furfurin*

setzt sich nach der Neutralisation wässeriger Mellithsäure mit Furfurin in kurzer Zeit in warzenförmig gruppirten Krystallen

ab, die beim Umkrystallisiren in schönen Prismen des monoklinoëdrischen Systems erhalten wurden. Zwischen 100 und 125° verliert es 5,7 pC. Wasser, aber schon bei 130° fängt es an gelb zu werden.

20. *Mellithsaures Anilin.*

Schüttelt man wässeriges Anilin mit Mellithsäurelösung zusammen, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich der Benzoësäure ähnliche Blättchen absetzen. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Mellithsäure einige Tropfen reines Anilin, so schwellen diese darin auf und werden beim Zerdrücken gelöst, worauf sich dann beim freiwilligen Verdunsten dasselbe Salz wie das erstbeschriebene in Blättchen abscheidet. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Alkohol macht die klaren Krystallblättchen trübe, und löst sie beim Erwärmen auch auf. Aus der Lösung in Alkohol kann das Salz nicht wieder krystallisirt erhalten werden. Bei 100° verliert es nichts an Gewicht, aber schon bei 105° wird es gelblich und verliert Anilin. Durch Fällung mit Silber wurden 44,9 und 44,4 pC. Mellithsäure erhalten, demnach es also 2 Atome Säure zu enthalten scheint.

21. *Mellithsäure und Harnstoff.*

Aus einer syrupdicken Lösung von gleichen Aequivalenten Mellithsäure und Harnstoff konnten keine Krystalle erhalten werden. Alkohol ändert in dieser Lösung nichts.

Ueber das Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen;

von *J. Schlofsberger* in Tübingen.

Die grofse, in ihren Folgerungen für die Pflanzenphysiologie und rationelle Landwirthschaft hochwichtige Frage, wie

sich die *Pflanzenwurzel zu verschiedenen Salzlösungen unter varirenden Umständen verhalte*, bietet eine zahlreiche Reihe ganz verschiedener Angriffspunkte dar, je nachdem man auf die Wurzeln derselben oder verschiedener Pflanzenfamilien, Gattungen, Arten oder Individuen, auf Temperatur, auf die Art oder die Concentration der Salzlösungen, auf die Vegetationsperiode und andere Umstände während der Resorption Rücksicht nimmt. Kaum einzelne dieser mannigfaltigen und sicher hinsichtlich ihres Einflusses auf das Pflanzenleben bedeutungsvollen Verhältnisse sind durch Saussure's *) und Trinchinetti's **) Arbeiten einigermafsen aufgeklärt, die meisten aber völlig oder nahezu unbekannt.

Eine dieser Seiten, zu deren vollständiger Aufhellung allein schon eine beträchtliche Anzahl mühevoller und genauer Versuche nöthig seyn dürfte, läfst sich folgendermafsen formuliren: welchen Einflufs hat der *Artenunterschied* der Pflanzen auf das Resorptionsvermögen ihrer Wurzeln? Saugen die Wurzeln von Pflanzen, welche derselben Gattung, aber *verschiedenen Species* angehören, unter gleichen Umständen aus einer Lösung mehrerer Salze verschiedene, ähnliche oder gleiche Mengen auf? Ein fragmentarischer, gleichsam vorbereitender Beitrag zur künftigen Lösung dieses Theils der oben genannten umfassenden Frage wurde in den nachstehenden Experimenten zu liefern versucht. Vielleicht dafs ich später demselben die so nöthige gröfsere Ausdehnung rücksichtlich verschiedener Salzlösungen und mehrerer Species, sowie auch in Bezug auf verschiedene Vegetationsperioden, zu geben vermag; vielleicht, was mir am erfreulichsten wäre, dafs durch die Veröffentlichung derselben auch in seiner jetzigen wenig abgeschlossenen Form Andere zu ähn-

---

*) Saussure, recherches chimiques sur la végétation. Chap. VIII.

**) Trinchinetti, sulla facoltà absorbente delle radici.

lichen Versuchen angeregt werden; denn in solchen Forschungen scheint das Zusammenwirken Mehrerer dringend geboten.

Als die zu vergleichenden Species wurden *Polygonum fagopyrum* und *Polyg. tartaricum* gewählt. Von einer dritten Art derselben Gattung, welche ich in den Versuch hereinzuziehen gewünscht hätte, erhielt ich nicht die hinreichende Anzahl ganz kräftiger Individuen. Als die wesentlichste Bedingung, aber auch als hauptsächlichste Schwierigkeit bei derartigen Experimenten, wenn sie irgend ein verläfsliches Resultat liefern sollen, erschien mir die Aufgabe, die Wurzeln völlig (oder möglichst) *unversehrt* zu isoliren, um so mehr, als ich aus praktischen Gründen die Versuche mit *Landpflanzen* anstellen wollte. Da mir in dieser Hinsicht die nachstehende Methode vortreffliche Dienste leistete, so verflechte ich ihre ausführliche Beschreibung in die Geschichte der Versuche selbst.

Die Samen der obengenannten Pflanzenarten, welche ich aus dem hiesigen botanischen Garten bezog, wurden in eine eigens von mir zusammengesetzte Erdmischung gesäet, welche in eine gröfsere Anzahl oblonger Cigarrenkistchen eingefüllt wurde. Die Erdcomposition bestand aus 1 Thl. feingesiebter Gartenerde (welches Ingredienz trotz mancher Nachtheile bei der Reinigung der Wurzeln zur Erzielung recht kräftiger Exemplare zweckmäfsig erschien), aus 1 Thl. feingesiebten Sandes und 1 Thl. eben solchen Kohlenpulvers, welche 3 Materialien innig gemengt wurden.

Die Einsaat geschah am 8. Mai (1851). Obgleich alle Bedingungen zum raschen Keimen und Wachsthum pünktlich erfüllt, namentlich auch die Kistchen täglich begossen wurden, so wurden doch beide durch die Ungunst der Witterung so verzögert, dafs die Pflanzen erst am Anfange Augusts gehörig entwickelt waren. Sie hatten jetzt bei ganz gesundem Aussehen die Höhe von $1\frac{1}{2}$—2 Fufs erreicht und waren dem Blühen nahe. Nun wurden die Kistchen mit Schonung auseinanderge-

nommen, und ihr gesammter Inhalt so unter Wasser gestellt, daſs die Erdmischung davon ganz bedeckt war. Nach längerer Einwirkung des Wassers war die letztere so erweicht, daſs sie gröſstentheils selbst in Wasser zerfiel und die Wurzeln selbst in ihren feineren Fibrillen mit Leichtigkeit isolirt werden konnten. Sie wurden nun einige Zeit in Wasser gestellt und hernach sammt dem beblätterten Theil der Pflanzen (soweit er nicht ganz rein erschien) vermittelst der Spritzflasche mit destillirtem Wasser auf das Sorgfältigste abgespült. Ein Hauptaugenmerk bei diesem Verfahren ist darauf zu lenken, daſs die einzelnen Pflanzen nicht zu nahe nebeneinander gesäet werden und sich verwickeln; ich sah mich gezwungen, viele schöne Exemplare nur darum von dem Versuch auszuschlieſsen, weil sich ihre Wurzelfasern mit denen ihrer Nachbarn innig verschlungen hatten, und so bei ihrer Entwirrung ihre Integrität in Zweifel kam.

Die Salzlösungen, in welche die reingewaschenen Wurzeln gestellt wurden, nahm ich absichtlich äuſserst verdünnt. Sie bestanden aus neutralem schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, beide in destillirtem Wasser gelöst. Ich hatte beide Salze aus reinen Materialien eigens für diese Versuche dargestellt und sie dann durch die quantitative Analyse (SO^3 und Cl Bestimmung) auf ihre Reinheit geprüft. Noch war durch die bekannten Reagentien in dem SO^3 KO die Abwesenheit von Chlor, und in dem Cl K die Abwesenheit von Schwefelsäure besonders constatirt worden. Das destillirte Wasser hinterlieſs bei dem Abdampfen auf dem Platinblech keinen Rückstand und gab weder mit Silber- noch Barytsalz eine Trübung.

In jeder der sechs Lösungen befanden sich auf 794 Cubikcentimeter Wasser 0,318 Grm. SO^3 KO und 0,318 Grm. Cl K. Beide Salze waren vor dem Wägen schwach geglüht worden. Die Lösungen waren in groſsen weiſsen Gläsern mit etwas verjüngten Hälsen enthalten, um die Wasserverdunstung, soweit sie nicht durch die Pflanzen vermittelt wurde, thunlichst zu

verringern. In jedes Glas kam eine gleiche Zahl gesunder Exemplare, welche auch in der Gröfse und Entwicklung von beiden Arten möglichst annähernd gleich ausgewählt wurden. Die Individuen wurden so eingebracht, dafs ihre Wurzeln vollständig in der Lösung untertauchten, und die Gläser selbst (aber natürlich nicht der beblätterte Theil der Pflanzen) vor der directen Bestrahlung geschützt.

Die Gläser I. III. V. enthielten Exemplare von Polygon. tartaricum.
„ „ II. IV. VI. „ „ „ „ fagopyrum.

Die Wurzeln blieben so lange in den Lösungen, bis aus jedem Glase 100 CC. absorbirt waren; es erfolgte diese Absorption in 36—58 Stunden. Saussure, der (l. c. S. 250) analoge Versuche mit Polygonum persicaria und Bidens cannabina (also zwei Pflanzen verschiedener Gattung) angestellt hatte, unterbrach den Versuch erst, nachdem die Hälfte der von ihm angewandten Lösung (40 Cub.-Zoll) absorbirt war, was übrigens bei ihm ebenfalls innerhalb zweier Tage erfolgte. Ich getraute mir im vorliegenden Falle nicht, diese enorme Resorptionsgröfse abzuwarten, sondern beschränkte mich mit der Aufsaugung von etwa einem Achtel des Fluidums, in der Befürchtung, dafs bei längerem Verweilen der Wurzeln in dem ihnen ungewohnten Medium dieselben pathologisch verändert werden möchten. Vielleicht hatte Saussure weit mehr Pflanzenindividuen gleichzeitig in die Lösung gebracht, vielleicht bei andauernd heifser und trockener Witterung experimentirt, vielleicht hatten die von ihm angewandten Arten ein gröfseres absolutes Aufsaugungsvermögen. In meine Versuchszeit fiel ein mehrstündiger Regen, der wohl die Luft auf einige Zeit sehr feucht gemacht und damit die Verdunstung und eben dadurch auch die Einsaugung der Pflanzen verringert hat. Ob Saussure einige Kautelen gegen das Abdunsten des Wassers aus den Lösungen, soweit es nicht die Pflanzen selbst versahen, angewandt habe, konnte ich aus seiner Beschreibung nicht ersehen. Ich hatte einige Vorkehr dagegen

in der Wahl von Gläsern, deren Durchmesser sich nach oben zu verkleinerte, getroffen; überdiefs hatte die kühle Temperatur und die wenigstens während eines Theils der Versuchszeit feuchte Luft die directe Wasserverdunstung sicher sehr gering gemacht.

Nach beendigtem Resorptionsversuch, als die Wurzeln aus den Lösungen genommen worden waren, zeigten sich sowohl diese als jene nahezu unverändert; nur hatten die Flüssigkeiten theilweise eine übrigens kaum merkliche gelbliche Färbung angenommen. (Einige Wurzeln, die in ein Gefäfs mit *reinem Wasser allein* zwei Tage verweilt hatten, hatten demselben auch die Spur einer Färbung mitgetheilt; wahrscheinlich rührte dieselbe von einer ganz geringen Menge humusartiger Substanz, welche trotz des pünktlichsten Abspülens noch an den Wurzeln hängen geblieben war. Als übrigens dieses Wasser nach dem Verweilen der Wurzeln in ihm auf feuerbeständige Bestandtheile untersucht wurde, fand sich keine irgend wägbare Menge davon vor.) Gegen das Hineinfallen von Staub und Unreinigkeiten waren die Salzlösungen während des Versuchs dadurch gesichert, dafs dieselben in einem sonst nicht verwendeten, verschliefsbaren Locale meines Laboratoriums aufgestellt waren.

Die Untersuchung der nach der Wurzelabsorption rückständigen Lösungen erfolgte nun in nachbenannter Weise :

A. Es wurden aus jeder Flasche 171,674 Grm. Flüssigkeit herausgenommen, schwach mit Salzsäure angesäuert und heifs mit Chlorbarium gefällt. So wurde die in dieser Portion enthaltene Menge der Schwefelsäure gefunden, und daraus die ihr entsprechende Quantität des schwefelsauren Kalis berechnet. (Ich bemerke, dafs die Lösungen wie vor, so auch nach der Resorption vollständig *neutral* geblieben.)

B. Es wurden ferner 85,837 Grm. Flüssigkeit aus jedem Glase genommen, vorsichtig abgedampft, schwach geglüht und gewogen. (Bei dem Glühen fand eine geringe vorübergehende Bräunung Statt.) Von der so entwickelten Gesammtmenge der

fixen Bestandtheile wurde die Hälfte der in A gefundenen Menge von SO^3 KO abgezogen, und der Rest als dem Chlorkalium entsprechend angenommen *).

Nun die Details der Zahlenresultate:

A) *Bestimmungen der Menge von SO^3 KO in 171,674 Grm. der Resorptionsrückstände.*

a. Versuche mit Polygon. *tartaricum*:

Lösung I gab 0,096 SO^3 BaO = 0,0329 SO^3 = 0,0720 SO^3 KO.
„ III „ 0,095 „ „ = 0,0326 „ = 0,0711 „ „
„ V „ 0,095 „ „ = 0,0326 „ = 0,0711 „ „

b. Versuche mit Polyg. *fagopyrum*:

Lösung II gab 0,097 SO^3 BaO = 0,0332 SO^3 = 0,0721 SO^3 KO.
„ IV „ 0,094 „ „ = 0,0322 „ = 0,0703 „ „
„ VI „ 0,095 „ „ = 0,0326 „ = 0,0711 „ „

B) *Bestimmungen des festen Rückstandes aus 85,837 Grm. der Resorptionsrückstände:*

a. Versuche mit Polyg. *tartaric.*			b. Versuche mit Polyg. *fagopyr.*		
Lösung I	lieferte	0,0715 f. R.	Lösung II	hinterliefs	0,0720 f. R.
„ III	„	0,0729 „ „	„ IV	„	0,0721 „ „
„ V	„	0,0730 „ „	„ VI	„	0,0730 „ „

Werden von diesen Quantitäten der Gesammtrückstände aus 85,837 Grm. die in A gefundenen Mengen (halbirt) des SO^3 KO abgezogen, so ergeben sich folgende Werthe für den Gehalt an Cl K:

Lösung I	enthält	in 85,837 Grm.	0,0715	min.	0,0360	= 0,0355	ClK.
„ III	„	„ „ „	0,0729	„	0,0355	= 0,0374	„
„ V	„	„ „ „	0,0730	„	0,0355	= 0,0375	„
„ II	„	„ „ „	0,0720	„	0,0360	= 0,0360	„
„ IV	„	„ „ „	0,0721	„	0,0351	= 0,0370	„
„ VI	„	„ „ „	0,0730	„	0,0355	= 0,0375	„

*) Weiter oben ist der positive Nachweis beigebracht worden, dafs die Wurzeln dieser Pflanzen in 2 Tagen an destillirtes Wasser keine wägbare Menge feuerbeständiger Materien abgeben.

Einige Folgerungen aus vorstehenden Zahlen :

1. Beide Species haben mit den 100 CC. *Wasser auch gewisse Salzmengen aufgesaugt.*

Hätten die resorbirten 100 CC. *blofs* aus Wasser bestanden, so hätten in 85,837 Grm. des Resorptionsrückstandes 0,0786 Grm. fixer Bestandtheile gefunden werden müssen. Die gefundenen Mengen des festen Rückstandes sind in allen Versuchen hiervon weit entfernt.

2. Beide Species haben durch ihre Wurzelthätigkeit die Flüssigkeit in ihrem *relativen Salzgehalte verändert.* Sie haben nämlich die Lösung *nicht* in dem ursprünglichen Concentrationsverhältnifs resorbirt, sondern eine *verhältnifsweise salzärmere Flüssigkeit aufgenommen,* und eine relativ wasserärmere zurückgelassen.

Es ist diese auch schon von Saussure bemerkte Thatsache hier besonders interessant, weil die ursprüngliche Lösung schon so sehr verdünnt war. Vor der Resorption befanden sich in den Lösungen auf 85,837 Grm. 0,0686 fester Rückstand; nach der Resorption 0,0715 bis 0,073.

3. Es sind in allen Versuchen gewisse Mengen von *beiden Salzen* resorbirt worden.

Wäre in einem der Experimente von dem einen Salze nichts aufgesaugt worden, so hätte seine Anhäufung in dem Resorptionsrückstande auf 85,837 Grm. 0,039 betragen müssen. Die höchste Concentration betrug aber nur 0,0375.

4. Vergleichen wir die *Resorptionsgröfse*, sowie auf der andern Seite die *Salzanhäufung* in den Resorptionsrückständen, in den 3 Versuchen mit Pflanzen *derselben* Art, so zeigen sich dabei ebenso grofse Schwankungen, wie zwischen den Pflanzen der *einen* und der *anderen Art.*

Die genannten 2 *Polygonumarten* verhalten sich also rücksichtlich des Aufsaugungsvermögens für die erwähnten 2 Salze bei der gegebenen Concentration *höchst ähnlich*, *wahrscheinlich gleich.*

5. Was das Verhalten zu den *einzelnen* Salzen anbetrifft, so ergeben sich auch hier nicht unbedeutende *Schwankungen*, die aber wiederum mehr *individueller* als specifischer Art zu seyn scheinen. In zwei Fällen ist mehr $SO^3 KO$, dagegen in vier mehr Cl K im Resorptionsrückstande angehäuft, also in der Mehrzahl der Fälle weniger Cl K resorbirt worden.

Da das Cl K bei derselben Temperatur in Wasser etwa dreimal löslicher ist als das $SO^3 KO$ (Gay-Lussac, Karsten), so hätte man eher das Cl K in überwiegender Menge in der *resorbirten* Flüssigkeit vielleicht erwarten können.

Nachweisung kleiner Mengen von Schwefel; nach *J. W. Bailey* und *J. D. Dana.*

Bailey *) empfiehlt zur Nachweisung kleiner Mengen von Schwefel das Nitroprussidnatrium, welches schon der Entdecker dieses Salzes, Playfair **), als das empfindlichste Reagens auf lösliche Schwefelmetalle erkannt hatte. Bailey erhitzt die schwefelhaltige Substanz mit kohlensaurem Natron und wo nöthig mit einer reducirenden Substanz; die prächtige Purpurfarbe, welche durch Zusatz der geschmolzenen Masse zu einem Tropfen der Lösung des Nitroprussidsalzes eintritt, zeigt die Gegenwart des Schwefels an. Die Reaction ist so leicht und sicher zu erhalten, dafs Bailey das Nitroprussidnatrium zu den nützlichsten Löthrohrreagentien rechnet. Es gelang ihm, auf diese Art die Gegenwart des Schwefels in den kleinsten Mengen von coagulirtem Albumin, Horn, Nägeln, Federn, Senfsamen u. a. darzuthun, und selbst einzelne Haare, noch nicht 1 Zoll lang, ergaben die characteristische Färbung.

Dana ***) giebt folgende Vorschrift für den Gebrauch dieses Reagens. Man erhitzt die schwefelhaltige Substanz mit Soda auf

*) Silliman's Am. J. [2] XI, 351.
**) Diese Annalen LXXIV, 324.
***) Silliman's Am. J. [2] XII, 394.

Kohle vor dem Löthrohr, bringt auf die geschmolzene Masse in einem Uhrglas einen Tropfen Wasser, und setzt ein Stückchen Nitroprussidnatrium, welches kaum die Gröfse eines Stecknadelknopfs hat, hinzu; die prächtige Purpurfarbe zeigt sich sogleich. Bei Anwendung dieser Reaction auf Schwefel für Nägelsubstanz, Haare, Albumin u. a. räth er, das kohlensaure Natron mit etwas Stärkmehl zu vermischen, welches jeden Verlust an Schwefel durch Oxydation zu verhindern scheint. Wird ein Haar um einen Platindraht gewickelt, befeuchtet in die Mischung von kohlensaurem Natron und Stärkmehl getaucht und dann vor dem Löthrohr geglüht, so zeigt die geschmolzene Masse mit Nitroprussidnatrium die Gegenwart von Schwefel unzweideutig an.

Chemisch - mineralogische Untersuchung der Taunusschiefer;

von Dr. *K. List.*

Gewöhnlich bezeichnet man mit dem Namen des Taunus nur den Höhenzug, der bei Nauheim beginnend, sich parallel mit dem Laufe des Mains bis Asmannshausen erstreckt, wo er durch das Rheinthal von dem Hundsrück abgeschnitten wird und spricht so seine Sonderung von dem Gebirgslande aus, das den übrigen Raum zwischen dem Rhein, der Lahn und dem Main ausfüllt, so lange die beiden letzteren bis zum Ausflufs in den Rhein die Richtung nach Westsüdwest einhalten. Wenn gleichwohl diese Trennung nicht *geographisch* begründet werden kann, so findet doch sowohl in der äufseren *Gestaltung*, wie in dem innern *Bau* dieser beiden Theile des Gebirges eine bedeutende Verschiedenheit statt. Denn während jener Rücken, der die bedeutendsten Höhen des Gebietes, den Feldberg, Altkönig u. s. w., trägt, nach der Südseite in steilen Abhängen schnell in die Ebene des Mains abfällt, so geht er an der entgegengesetzten Seite theils in das Gebirgsplateau des rechten Rhein-

ufers über, theils senkt er sich durch eine Reihe von Vorbergen allmälig in das Lahnthal. Ebenso augenfällig ist die Verschiedenheit der darin auftretenden Gesteine. Jenen höchsten Gebirgsrücken bildet eine Zone von Quarzfels, die sich in der Hauptrichtung des Taunus über den Feldberg, den Trompeter bei Wiesbaden, bis zum Niederwald über Asmannshausen hinzieht. Nördlich reihen sich daran mit südlichem Einfallen der Schichten die Grauwacken- und Thonschiefer des rheinischen Systems; nach dem südlichen Abhange aber geht er in eigenthümliche krystallinische Schiefer über, die vorwaltend ein steiles nördliches Einfallen zeigen und erst am Fuſse des Gebirges von den tertiären Massen des Mainzer Beckens bedeckt sind.

Diesen krystallinischen Schiefern ist die folgende Untersuchung gewidmet; wir dürfen sie, indem wir jene Scheidung des Taunus von dem rheinischen Schiefergebirge festhalten, unter dem Namen der *Taunusschiefer* zusammenfassen. Es sind Gesteine, die manche Aehnlichkeit mit gewissen Talk- und Chloritschiefern zeigen, und auch überall als solche aufgeführt sind, da ihre einzelnen Gemengtheile nirgends in hinreichender Menge und Reinheit zu finden waren, um über ihre wahre Natur Aufschluſs geben zu können. F. Sandberger *) machte zuerst darauf aufmerksam, daſs Talk kein Hauptbestandtheil der Taunusschiefer seyn könne, da eine qualitative Untersuchung nur geringe Mengen von Talkerde ergeben hatte. Ich habe versucht, auf chemischem Wege in ihr Verständniſs weiter einzudringen, indem ich die Gesteine selbst der Untersuchung unterwarf.

*) Uebersicht der geologischen Verhältnisse des Herzogthums Nassau. Wiesbaden 1847, S. 94. Auf den Aufsatz desselben Verf. „Ueber die geognostische Zusammensetzung der Umgegend von Wiesbaden“ in d. sechsten Hefte der „Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau“, 1850, werde ich im Folgenden vielfach verweisen.

Methode der Untersuchung.

Um mich bei der Mittheilung der einzelnen Resultate nicht bei der Beschreibung des dabei gewählten Verfahrens aufhalten zu müssen, werde ich dieses im Voraus im Allgemeinen beschreiben.

Zu der Untersuchung der einzelnen Gesteine wurden möglichst characteristische und vollkommen frische Stücke gewählt, die ich aus dem Innern des Gesteins geschlagen hatte. Von diesen wurde eine zu den verschiedenen Operationen hinreichende Menge im Chalzedonmörser gepulvert und sorgfältig gemischt, damit zu den verschiedenen einzelnen Bestimmungen ein möglichst homogenes Material diente. — Da Bischof *) darauf aufmerksam gemacht hat, dafs das Verfahren, die Gebirgsarten durch Behandeln mit Säuren in verschiedene Theile zu zerlegen, nicht allgemein zu empfehlen ist, so habe ich mich desselben erst bedient, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs bei der Digestion der Schiefer I, II und III mit *verdünnter* Salzsäure — Säure von 30,3 pC. mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt — nicht nur das Verhältnifs des gelösten Theils A zu dem ungelösten Theil B bei verschiedenen mit demselben Material vorgenommenen Bestimmungen constant blieb, sondern B auch bei weiterer Behandlung an verdünnte Säure keine Bestandtheile abgab.

Die Analysen 1 (bis auf die Bestimmung von Fe und Fe), 2, 6, 7a und e und 25 **) habe ich im Laboratorium des Prof.

*) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie Bd. II, S. 626.

**) Dieselben finden sich im sechsten Hefte des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau, 1850, vorläufig mitgetheilt. Die darauf gegründeten Ansichten, von denen Auszüge in „Leonhard und Bronn's Jahrbuch für 1851", S. 344, in „Die Nassauischen Heilquellen", Wiesbaden 1851, S. 14 ff. und in „Naumann's Lehrbuch der Geognosie" Bd. II, 123 übergegangen sind, haben im weitern Verlaufe der Untersuchung theils Bestätigung, theils Berichtigungen gefunden.

Fresenius in Wiesbaden nach dem dort eingeführten und bei verschiedenen Gelegenheiten mitgetheilten Gange ausgeführt; bei den übrigen habe ich mich des folgenden, in vielen Stücken davon abweichenden Verfahrens bedient.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der in Salzsäure löslichen Bestandtheile A zu dem ungelösten Rückstande B wurde das gepulverte und zwischen 100 und 110° getrocknete Gestein mehrere Tage lang mit verdünnter Salzsäure von der oben angegebenen Stärke digerirt, die entstandene goldgelbe Lösung durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, der Rückstand sorgfältig ausgewaschen und zwischen 100 und 110° getrocknet.

Aus dem sich hieraus ergebenden Verhältnifs von A und B konnte die Menge des Gesteinpulvers berechnet werden, welche eine zur Analyse hinreichende Menge von A enthielt. Diese wurde in zwei verschiedenen Portionen auf die so eben angegebene Weise behandelt und so die Bestimmungen des Verhältnisses von A und B noch vermehrt.

Da sich in der Lösung von A keine Kieselsäure fand, es aber wahrscheinlich war, dafs die darin enthaltenen Basen an Kieselsäure gebunden waren, so wurde ein Theil des Rückstandes B in einer Silberschale wiederholt mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, worin die durch die Säure abgeschiedene Kieselsäure sich auflöste, während aus dem Gestein vor der Behandlung mit Säure nichts dadurch aufgenommen wurde. Die alkalische Flüssigkeit wurde heifs abfiltrirt und ausgewaschen mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Aus der so erhaltenen Kieselsäure wurde die zu den in A enthaltenen Basen gehörende Menge berechnet und so das Verhältnifs der durch Salzsäure *zersetzten* und *unzersetzten Gemengtheile* gefunden.

Von dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand wurde eine zur Analyse hinreichende Menge mit Flufssäure aufgeschlossen. Zur directen Bestimmung der *Kieselsäure* wurde ein anderer

Theil mit reinem kohlensaurem Natron geschmolzen; der Aufschlufs gelang vollständig über der Lampe mit doppeltem Luftzug, indem der Platintiegel in einem Dreieck von dünnem Platindraht gehalten wurde. Die Kieselsäure ward auf die gebräuchliche Weise abgeschieden und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit in den meisten Fällen wenigstens noch die Thonerde bestimmt, um eine Controle für beide Analysen zu erhalten.

Zur Trennung der Basen wurde die saure Lösung heifs mit frischbereitetem Ammoniak unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses gefällt, der Niederschlag, vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt, gröfstentheils durch Decantiren, zuletzt auf einem Filtrum von bekanntem Aschengehalt mit heifsem Wasser ausgewaschen, getrocknet, möglichst vollständig vom Filter getrennt und geglüht, bis das Gewicht constant blieb (a), das Filter mit den daran haftenden Theilen besonders verbrannt und gewogen. Aus den bei der Analyse von a gefundenen Mengen der einzelnen Bestandtheile wurde die Zusammensetzung des gesammten Ammoniakniederschlags (d. h. a + den an dem Filter haftenden Theilen) berechnet.

Bei der Digestion von a mit concentrirter Salzsäure blieb in den meisten Fällen eine geringe Menge einer weifsen Masse (b) ungelöst, die sich nur mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser auswaschen liefs, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber milchig durch's Filter lief. Da sie in den Fällen, wo das Material der Analyse mit kohlensaurem Natron oder Salzsäure aufgeschlossen war, noch Kieselsäure enthalten konnte, so wurde sie mit Flufssäure behandelt, darauf mit Schwefelsäure übergossen und bis zur Trocknifs erhitzt. Als dabei das Gewicht nicht vermindert (sondern um wenig erhöht wurde), war die Abwesenheit von Kieselsäure in b erwiesen *). Es wurde nun

*) Vor dieser Beobachtung hatte ich b für Kieselsäure gehalten; bei den früher veröffentlichten Analysen mufste daher der Kieselsäuregehalt wieder um so viel vermindert werden.

mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, die geschmolzene Masse mit heifsem Wasser behandelt, das ungelöst Bleibende mit heifsem, zuletzt durch Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen, das Filtrat, das Thonerde und Talkerde enthalten konnte, mit der Lösung von a vereinigt, der Rückstand geglüht und gewogen. Während des Glühens war er gelblich, beim Erkalten vollkommen weifs, löste sich in grofser Menge in Phosphorsalz, dem er bei bedeutendem Zusatz im Reductionsfeuer eine hellviolette Farbe ertheilte — Verhältnisse, welche auf *Titansäure* und vielleicht eine der andern dieser zunächst stehenden metallischen Säuren hindeuten. Da bei den einzelnen Analysen höchstens 0,02 Grm. davon erhalten wurden, so war es unmöglich, weitere quantitative Versuche anzustellen, und was ich bei der Zusammenstellung der Ergebnisse der Analysen als „Titansäure" aufgeführt habe, ist mithin als der nach der Behandlung mit saurem schwefelsaurem Kali in heifsem Wasser unlösliche Theil von b zu verstehen. Selbst zu einer entscheidenden qualitativen Untersuchung fehlte mir das erforderliche Material, da es mir nicht möglich war, mehr als einige Centigramme zu sammeln. Dafs in diesen Titansäure wirklich vorhanden war, ergab sich daraus, dafs beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ein Theil aufgelöst wurde, der sich beim anhaltenden Kochen mit Wasser wieder ausschied und nach dem Filtriren und Auswaschen alle Eigenschaften der Titansäure zeigte. Der in Schwefelsäure unlösliche Theil wurde mit Zuckerkohle gemengt in einer Kugelröhre in Chlorgas geglüht; dabei entstand zuerst ein weifser, dann ein flüchtigerer gelber Anflug — Niob- und Pelopchlorid ?

Die Lösung der durch Ammoniak gefällten Basen wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure eingedampft und mit durch Auflösen in Alkohol gereinigtem Kalihydrat, dem etwas Schwefelammonium zugesetzt war, gekocht, bis dabei keine Thonerde mehr aufgelöst wurde. Die von Fresenius

angegebene Methode, das in der Lösung befindliche Eisenoxyd zuvor zu reduciren, habe ich wieder verlassen, nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs auch unter diesen Umständen ein *einmaliges* Kochen mit Kali zur sicheren Trennung von Eisenoxyd und Thonerde nicht hinreicht.

Die Lösung der Thonerde in Kali wurde angesäuert, mit chlorsaurem Kali gekocht und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Von der gewogenen Thonerde wurde ein Theil mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst, mit einer Mischung von weinsaurem und freiem Ammoniak versetzt — dabei blieb die Flüssigkeit in allen Fällen vollkommen klar — und mit schwefelsaurer Magnesia auf *Phosphorsäure* untersucht. In den meisten Fällen entstanden höchstens nur Spuren eines Niederschlags; wo er bestimmt werden konnte, wurde aus ihm die in der gesammten Thonerde enthaltene Phosphorsäure berechnet.

Der oben bei der Behandlung mit Kalihydrat bleibende Rückstand konnte neben Eisenoxyd noch geringe Mengen von Manganoxydul, Kalk- und Talkerde enthalten; er wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, das Eisenoxyd durch krystallisirtes bernsteinsaures Ammoniak gefällt, auf dem Filter mit Ammoniak übergossen, ausgewaschen und an der Luft geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Das Filtrat wurde auf die übliche Art auf Manganoxydul, Kalk- und Talkerde untersucht.

Das nach der Fällung mit Ammoniak erhaltene Filtrat wurde zu einem geringen Volum eingedampft und die Kalkerde mit reinem oxalsaurem Ammoniak gefällt, und als $Ca\dot{C}$ gewogen *). Im Filtrat wurde bei den Aufschlüssen mit $Na\ddot{C}$ die Talkerde durch phosphorsaures Natron gefällt.

*) Dieses enthielt in den meisten Fällen unbestimmbare Spuren von Mangan.

Zur Trennung der Magnesia und der Alkalien in den Lösungen durch Salzsäure wurde nach Abscheidung der Kalkerde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und die trockne Masse zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze im bedeckten Platintiegel gelinde geglüht. Das Gemenge von Chlormagnesium und Chloralkalien wurde mit Wasser angefeuchtet und soviel reinem Quecksilberoxyd vermischt, dafs die Masse nach dem Eintrocknen noch röthlich war, und gelinde geglüht, bis das Gewicht constant blieb. Die Chloralkalien wurden nun in Wasser gelöst und die relative Menge von Kali und Natron vermittelst Platinchlorid bestimmt, die ungelöste Talkerde wurde heftig geglüht, bis das Gewicht constant war. Bei Nr. 10a war sie durch eine geringe Menge Kupferoxyd verunreinigt, dessen Gewicht abgezogen wurde. Die in den procentischen Zusammenstellungen 10 und 11 angegebenen Mengen sind direct bestimmt, indem die salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Der dabei entstehende Niederschlag enthielt aufser Kupfer noch eine so geringe Menge eines andern Metalls, dafs es nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte.

Bei der Analyse der durch Flufssäure aufgeschlossenen Substanz bin ich nach mehreren andern Versuchen bei der indirecten Methode der Bestimmung der Talkerde und der Alkalien stehen geblieben, welche ich in den Annalen der Chemie und Pharmacie LXXXI, 117 ausführlich beschrieben habe.

Da sich unter den in Salzsäure löslichen Gemengtheilen der Taunusschiefer Magneteisen befindet, so mufste die Menge des Eisen*oxyds* bestimmt werden. Diefs geschah mit einigen Modificationen nach der Fuchs'schen Methode, indem man das gepulverte Gestein in einer Kohlensäure-Atmosphäre mit concentrirter Salzsäure anhaltend kochte, die Lösung mit kochendem Wasser verdünnte, und mit gewogenen blanken Kupferstreifen von Neuem zum Sieden erhitzte; nachdem das Kochen noch geraume Zeit fortgesetzt war, wenn die Flüssigkeit vollkommen

farblos erschien, wurde aus der Gewichtsabnahme des Kupfers die vorhandene Menge von $\ddot{F}e$ berechnet, indem von zwei übereinstimmenden Bestimmungen das Mittel genommen wurde.

Vergeblich habe ich versucht, den *Wassergehalt* direct zu bestimmen, da die beim Glühen entweichenden Dämpfe Fluorkiesel enthielten. Als ich das unten zu beschreibende fluorhaltige Silicat (Analyse 7) mit Bleioxyd gemengt in einer Röhre glühte und die entweichenden Dämpfe in einem Chlorcalciumrohr, wie es bei den organischen Elementaranalysen gebräuchlich ist, auffing, erhielt ich in diesem dennoch eine sauer reagirende Flüssigkeit und seine Gewichtszunahme entsprach genau dem bei wiederholtem Glühen im Platintiegel erhaltenen Gewichtsverlust. Ich habe daher aus der nach H. Rose ausgeführten Fluorbestimmung den Gehalt an Fluorkiesel berechnet und angenommen, dafs dieser beim Glühen vollkommen ausgetrieben wird, was, da hier ein einfaches Mineral vorlag, wohl gestattet war. Die Differenz des Gehaltes an Fluorkiesel und des Glühverlusts — dem soviel Sauerstoff zugezählt war, als von dem in der Substanz enthaltenen Eisenoxydul beim Glühen an der Luft aufgenommen werden mufste, — ergab den Wassergehalt des Minerals. Da ich indessen bei der Analyse der aus verschiedenen Gemengtheilen bestehenden Schiefer nicht zu der Annahme berechtigt war, dafs der ganze Fluorgehalt beim Glühen ausgetrieben wurde — es konnten ja einfache Fluorüre eingemengt seyn, — so ist hier der Gehalt an Wasser und Fluorkiesel nicht getrennt bestimmt worden.

Zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes* wurden dünne, wenigstens 2 Grm. schwere Stücke der Gesteine mit Wasser ausgekocht, bis keine Luftbläschen mehr aufstiegen, im Wasser noch 24 Stunden liegen gelassen, nochmals ausgekocht, bis zur Temperatur der Luft (15°) erkalten gelassen und, an einem feinen Haare aufgehängt, in Wasser gewogen. Die Stücke mit dem Haare wurden alsdann zwischen 100 und 110° getrocknet

und dann erst das absolute Gewicht bestimmt, da sich während des Kochens oft kleine Splitterchen ablösten.

Es lassen sich drei Hauptabänderungen der Taunusschiefer aufstellen:

A) ein ziemlich dünnschieferiges Gestein von vorherrschend violettrother Färbung und grofser Weichheit;

B) ein graugrünes Gestein von gröfserer Festigkeit; sog. chloritische oder von Quarz durchdrungene Schiefer;

C) graugrün und weifs gesprenkelte oder gefleckte, dickschieferige Gesteine; sog. normale Schiefer *).

Da diesen alle übrigen Varietäten des Taunusschiefers sich unterordnen lassen, habe ich sie zuvörderst näher untersucht.

A. *Die violetten Schiefer.*

Es sind diefs scheinbar einfache (kryptomere, Naumann), mehr oder weniger deutlich krystallinische Gesteine, die oft den gewöhnlichen Thonschiefern sehr ähnlich sind. Der diesen auf den Spaltungsflächen eigenthümliche Schimmer steigert sich bei ihnen oft zu dem schönsten Seidenglanze; alsdann erkennt man ein Gewebe feinschuppiger Theile und die Farbe pflegt in's Weifse zu verlaufen oder in gröfseren Flecken verschiedene Nuancen von Grün zu zeigen. Zugleich tritt auf den Schieferungsflächen eine feine parallele Fältelung auf, deren einzelne, plattgedrückte Falten zuweilen eine Breite von 1 bis 2mm. erreichen und eine zweite feinere Fältelung erkennen lassen, deren Richtung die erste in einem Winkel von ungefähr 60° trifft. Hiermit stehen 2 Nebenabsonderungen des Gesteins in Zusammenhang, welche die Schieferungsfläche parallel mit den Linien der beiden Fältelungen schneiden, gegen dieselbe aber ungefähr

---

*) Sandberger im Jahrbuch u. s. w. 1850, S. 2 ff.

um 60° geneigt sind, so dafs durch die Schieferung verbunden mit den beiden Nebenabsonderungen Rhomboëder gebildet werden können, deren Seitenflächen Rhomben von 60 und 120° sind. Eine dritte Nebenabsonderung zeigt sich nach Flächen, welche die stumpfen Ecken jenes Rhomboëders senkrecht auf die Achse durchschneiden. — Die Schieferung ist ziemlich dünnplattig und häufig krummschalig oder wellenförmig gebogen. — Das Gestein ist fettig anzufühlen und wird schon durch Kalkspath stark geritzt. Beim Erhitzen verliert es Fluorkiesel und Wasser; vor dem Löthrohr blättern sich dünne Blättchen stark auf und schmelzen an den Kanten zu einem blasigen grauen Email. — Das specifische Gewicht ist = 2,882.

Bei Digestion mit verdünnter Salzsäure wird das Pulver schnell entfärbt, indem die Säure eine gelbe Farbe annimmt; der Rückstand erscheint als schwach grünlich-weifse Krystallschüppchen.

Zur quantitativen Untersuchung diente eine vollkommen homogene Probe von dem im Nerothal bei Wiesbaden oberhalb der Leichtweifshöhle an dem neuen Fahrwege anstehendem Gesteine (I). Sie enthielt 12,868 pC. in verdünnter Salzsäure Lösliches *); *zersetzt* wurden dadurch 17,889 pC. Die procentische Zusammensetzung des gelösten Theils ist 1, die des zersetzten 2.

	1.	2.					
Kieselsäure	—	27,253	mit	14,142	Sauerstoff		2
Titansäure	3,922	2,853	„	—	„		
Thonerde	10,712	7,792	„	3,639	„	} 11,843	1,8
Eisenoxyd	37,718	27,375	„	8,204	„		
Eisenoxydul	19,218	13,976	„	3,104	„	} 7,157	1
Talkerde	9,322	6,781	„	2,627	„		
Kalkerde	3,832	2,788	„	0,773	„		
Kali	3,681	2,672	„	0,453	„		
Natron	1,464	1,064	„	0,273	„		
Wasser	10,963 **)	7,443	„	6,617	„		1
	100,832	99,997.					

*) Vergl. die analytischen Belege 1.

**) Spuren von Kupfer und Phosphorsäure.

Obgleich die Sauerstoffmengen in ziemlich einfachen Verhältnissen stehen, so kann daraus doch kein bestimmter Schlufs auf die Zusammensetzung des Silicats gezogen werden, da dem Gestein geringe Mengen von Eisenglanz beigemengt sind. Wir werden weiter unten hierauf zurückkommen.

Die Analyse des von verdünnter Salzsäure ungelösten Theils gab das Resultat 3 *); wird davon die zu dem Gelösten gehörende Kieselsäure abgezogen, so erhält man die Zusammensetzung des durch die Säure nicht *zersetzten* Theils 4.

	3.	4.					
Kieselsäure	64,047	62,174	mit 32,282	Sauerst.			20
Thonerde	16,090	17,086	„ 7,987	„			5
Eisenoxydul	6,661	7,088	„ 1,573	„	}	1,656	1
Talkerde	0,201	0,213	„ 0,083	„	}		
Kalkerde	Spur	Spur	—				
Kali	6,502	6,905	„ 0,172	„	}	1,648	1
Natron	1,704	1,857	„ 0,476	„	}		
Wasser u. Fluorkiesel	4,343	4,613					
	99,548	99,936.					

Hieraus ergiebt sich mit Entschiedenheit, dafs das Gestein nicht länger als Talkschiefer gelten kann. Dafs der durch Salzsäure nicht angegriffene Theil aus einem reinen einfachen Mineral besteht, wird durch die Sauerstoffverhältnisse sehr zweifelhaft; beim Zerreiben des Gesteins erkennt man schon, dafs ein Theil der Kieselsäure als Quarz darin enthalten ist.

Aus der Combination der Analysen 1 und 3 ergiebt sich folgende Zusammensetzung des ganzen Gesteins:

	5.
Kieselsäure	55,842
Titansäure	0,510
Thonerde	15,621
Eisenoxyd	4,857
Eisenoxydul	8,247
Talkerde	1,387
Kalkerde	0,498
Kali	6,135
Natron	1,698
Wasser u. Fluorkiesel	5,192
	99,987.

*) Vergl. d. anal. Bel. 2.

Da bei der Leichtweifshöhle in dem violetten Schiefer das talkartige Mineral in gröfseren Blättern von fast weifser Farbe concentrirt vorkommt, so glaubte ich durch Analyse dieser Massen Aufschlufs über seine wahre Natur erlangen zu können. Das Resultat *) zeigt die Zusammenstellung 6.

6.

Kieselsäure	74,353	mit	38,606	Sauerstoff	
Thonerde	12,439	„	5,808	„	
Eisenoxydul	4,900	„	1,085	„	1,362
Talkerde	0,540	„	0,216	„	
Kalkerde	0,256	„	0,071	„	
Kali	5,210	„	0,885	„	
Wasser u. Fluorkiesel	2,302				
	100,000.				

Der bedeutende Kieselsäuregehalt wird auch hier durch eine Einmischung von Quarz bewirkt, denn die untersuchten Massen werden auf den Spaltungsflächen zwar schon von Gypsspath geritzt, schneiden auf dem Querbruche aber selbst in Feldspath ein. Die einfachen Sauerstoffverhältnisse der Basen machen es indessen wahrscheinlich, dafs jene talkartigen Parthien aufser dieser Beimengung von Quarz aus dem talkartigen Gemengtheile des violetten Schiefers in reinem Zustande bestehen, dafs dieses folglich ein wasserhaltiges Silicat ist, in welchem Thonerde, Eisenoxydul und Kali in dem Verhältnifs von 2 : 1 : 1 stehen; da der Glühverlust aus mit Fluorkiesel verunreinigtem Wasser besteht, so kann der Sauerstoff des letzteren nicht berechnet werden.

Diese Ansicht wurde durch die Auffindung desselben Minerals in reinem Zustande bestätigt. Ich fand dasselbe in der Nähe des grofsen Basaltbruchs in der Alsbach bei Naurod in blätterigen Parthien in Quarz eingewachsen, in Begleitung eines mehr oder weniger zersetzten Albits. Seine Farbe verläuft aus

*) S. Beleg 3.

einem graulichen Lauchgrün in ein grünliches oder gelbliches Weifs, der Strich ist schmutzig weifs. Nach einer Richtung ist es leicht zu gekrümmten, meistens gekräuselten Blättern spaltbar; dünne Blättchen sind halbdurchsichtig. Wegen seines ausgezeichneten Seidenglanzes, der in das Perlmutter- oder Fettartige übergeht, schlage ich den Namen *Sericit* dafür vor *). — Beim Glühen verliert es Wasser und Fluorkiesel und nimmt bei Luftzutritt eine gelbliche Farbe an. Vor dem Löthrohr blättern sich dünne Blättchen stark auf und schmelzen unter starkem Leuchten an den Kanten zum graulichen Emaill. Mit Flüssen giebt es Eisenreaction. — Von concentrirter Salzsäure wird es langsam zersetzt, von kochender concentrirter Schwefelsäure erst nach dem Glühen schwach angegriffen. — Die Härte ist = 1; das spec. Gewicht = 2,897.

Die Analyse gab folgendes Resultat **):

	7.					
Kieselsäure	49,001	mit	25,443	Sauerstoff		
Fluorkiesel	1,688	„	0,517	„	26,594	13,387
Titansäure	1,591	„	0,634	„		
Phosphorsäure	0,312	„	0,017	„		
Thonerde	23,647	„	11,053	„		5,543
Eisenoxydul	8,068	„	1,791	„		
Talkerde	0,935	„	0,424	„	2,393	1,203
Kalkerde	0,629	„	0,178	„		
Kali	9,106	„	1,546	„	1,994	1
Natron	1,747	„	0,448	„		
Wasser	3,445	„	3,062	„		1,535
	100,169.					

Bei der Berechnung der Sauerstoffverhältnisse habe ich das Fluor als Vertreter eines Theils des allen Bestandtheilen gemeinsamen Sauerstoffs angesehen. Da es bei der procentischen Zusammenstellung *einem* von diesen zugerechnet werden mufs,

*) Eine Verwechselung mit der von Hausmann Sericolith genannten Formation des Aragonits dürfte wohl nicht zu befürchten seyn.

**) Vergl. Beleg 4.

so wird es am einfachsten als Fluorkiesel aufgeführt, als welcher es, einen Theil der Kieselsäure vertretend, gleichmäfsig auf alle Basen vertheilt gedacht werden kann. 1,688 Fluorkiesel entsprechen 0,996 Kieselsäure, welche 0,517 Sauerstoff enthalten. — Die geringe Menge Phosphorsäure wird unberücksichtigt bleiben dürfen.

Da, wie die dunkelgrüne Farbe des Minerals andeutet, ein Theil des Eisens als Oxyd vorhanden ist, so darf das Sauerstoffverhältnifs von $\dddot{Si}$: $\dddot{R}$: $\dot{Fe}$: $\dot{K}$: $\dot{H}$ = 13,5 : 6 : 1 : 1 : 1,5 oder 27 : 12 : 2 : 2 : 3 gesetzt werden.

Der Sericit besteht demnach aus 9 $\dddot{Si}$, 4 $\dddot{Al}$, 2 $\dot{Fe}$, 2 $\dot{K}$, 3 $\dot{H}$. In 8 ist die hieraus berechnete procentische Zusammensetzung aufgestellt und zur Vergleichung in 9 in der Analyse des Sericit (7) der Fluorkiesel auf die äquivalente Menge Kieselsäure, die Talk- und Kalkerde auf Eisenoxydul, das Natron auf Kali berechnet.

	8.	9.
Kieselsäure	51,063	50,912
Thonerde	25,209	23,247
Eisenoxydul	8,828	10,910
Kali	11,565	11,546
Wasser	3,335	3,385
	100,000	100,000.

Die einfachste Formel für den Sericit ist :

$$2\,(\dot{Fe} + \dot{K})\,\dddot{Si}^3 + \dddot{Al}^4\,\dddot{Si}^3 + 3\,\dot{H},$$

wodurch er sich am nächsten dem Damourit ($\dot{K}\,\dddot{Si}$ + 3 $\dddot{Al}\,\dddot{Si}$ + 2 $\dot{H}$) anschliefst, mit dem er auch einige äufsere Aehnlichkeit hat *). Es verdient noch bemerkt zu werden, dafs sich seine Formel mit der Annahme von Scheerer's polymerer Isomorphie in 5 ($\dot{Fe}$, $\dot{K}$, ($\dot{H}$)) + 4 $\dddot{Al}\,\dddot{Si}$ verwandeln und sich so der von Rammelsberg **) für die Kali- und Lithionglimmer

*) Ann. chim. phys. Tom. XV, 248.

**) Pogg. Ann. LXXXI, 44.

aufgestellten allgemeinen Formel $m\,\dot{R}\,\dddot{Si} + n\,\dddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}$ unterordnen liefse.

Da in den im violetten Schiefer eingewachsenen talkartigen Parthien das Sauerstoffverhältnifs von $\dddot{\bar{Al}} : \dot{Fe} : \dot{K}$ ebenfalls = 6 : 1 : 1 gefunden wurde, so ist es unzweifelhaft, dafs diese aus einem Gemenge von Quarz mit Sericit bestehen. Wird nach der Formel des Sericits die zu den gefundenen Basen gehörige Kieselsäure berechnet, so ergiebt sich, dafs dasselbe in 100 Theilen 51,019 Sericit und 48,981 Quarz enthält. Weil aber diese Massen unmerklich in das normale Gemenge des violetten Schiefers übergehen und nur dadurch entstanden sind, dafs sich die färbenden Bestandtheile zurückgezogen haben, so läfst sich hieraus schliefsen, dafs auch die schuppigen Gemengtheile des violetten Schiefers aus Sericit bestehen. Die in dem unzersetzten Theile von I gefundenen Sauerstoffverhältnisse der Basen nähern sich hinreichend denen, die in dem Sericit stattfinden, um diese Ansicht zu bestätigen — die Verminderung des Thonerdegehalts wird durch die Einmengung einer geringen Menge eines an Thonerde ärmeren Doppelsilicats bedingt seyn. Auch die mikroscopische Untersuchung lieferte ein übereinstimmendes Ergebnifs, indem der gepulverte Schiefer bei 300maliger Vergröfserung zum gröfsten Theil als dünne Schüppchen erscheint, denen einzelne mit blutrother Farbe durchscheinende Theile beigemengt sind.

Die violetten Schiefer im Ganzen bestehen also wesentlich aus einem färbenden, durch Salzsäure zersetzbaren Silicat, aus Quarz und Sericit ungefähr in dem Verhältnifs von 3 : 4 : 10. Sie bilden mithin eine eigenthümliche Felsart, die im petrographischen Systeme ihren Platz bei dem Glimmerschiefer erhalten würde. In Manchem, was in andern Gegenden als Glimmer- Chlorit- oder Talkschiefer angesprochen wird, dürfte vielleicht eine genauere Untersuchung den Sericit ebenfalls als einen wesentlichen Gemengtheil nachweisen.

B. *Die grünen Schiefer.*

Ebenfalls scheinbar einfache, mehr oder weniger deutlich krystallinische, gleichmäfsig graulich-grün gefärbte Gesteine. Je deutlicher die krystallinische Beschaffenheit hervortritt, desto dünnschieferiger ist die Textur und um so mehr tritt auf den Schieferungsflächen ein seidenartiger Schimmer auf, verbunden mit der bei den violetten Schiefern beschriebenen parallelen Fältelung. — Wegen der grofsen Verbreitung dieser Abänderung habe ich zwei, im Aeufseren etwas von einander verschiedene Proben von verschiedenen, ungefähr 1 Meile von einander entfernten Fundorten untersucht. Nr. II von der Leichtweifshöhle (in der Nähe des violetten Schiefers I) zeigt auf dem Querbruch eine dünnschieferige Textur, läfst sich aber nur in ziemlich dicke Platten spalten, da die einzelnen, wellenförmigen Lamellen fest aneinder haften. Nr. III aus der Nähe der alten Kupfergrube bei Naurod zeigt auf dem Querbruch dünnere Lamellen als II. und läfst sich demgemäfs auch in dünnere Platten zerspalten; auch die parallele Fältelung tritt deutlicher hervor, doch konnte ich sie nur in *einer* Richtung beobachten. Eine Nebenabsonderung findet in einer Richtung statt, welche die Schieferungsfläche in einer Linie schneidet, die mit der Richtung der Fältelung einen Winkel von ungefähr 60° bildet; die Absonderungsflächen, ebenfalls gegen die Schieferungsfläche um 60° geneigt, zeigen ein eigenthümliches Schillern, das, wie die Beobachtung mit der Loupe zeigt, von unterbrochenen glasglänzenden Krystallflächen bedingt wird.

In dem gleichförmigen Gemenge sind sparsam einzelne, höchstens 1 Quadratmillimeter grofse Parthien eines feldspathartigen Minerals ausgesondert, das auf den vollkommensten Spaltungsflächen die Zwillingsstreifung der klinorhomboïdischen Feldspäthe zeigt und vor dem Löthrohr schwer zu einem halb-

klaren Glase schmilzt; häufiger sind kleine rundliche Parthien von meistens durch Eisenoxyd gefärbtem Quarz, durch die ganze Masse aber sind mikroscopische Octaëder von Magneteisen zerstreut.

Das Gestein besitzt eine bedeutend gröfsere Festigkeit als die violetten Schiefer, dünne Platten sind etwas klingend. Beim Erhitzen verliert es Wasser und Fluorkiesel; vor dem Löthrohr schmilzt es an den Kanten zu einem halb durchsichtigen Glase. Das spec. Gewicht von II ist = 2,788, das von III = 2,796, im Mittel = 2,792.

Die Zusammensetzung der beiden Proben im Ganzen sind 10 (von der Leichtweifshöhle) und 11 (von Naurod) *).

	10.	11.
Kieselsäure	60,224	59,926
Titansäure	1,489	0,435
Phosphorsäure	0,039	Spur
Kupferoxyd	0,051	0,047
Thonerde	15,958	15,010
Eisenoxyd	1,113	1,847
Eisenoxydul	4,939	5,616
Talkerde	2,670	4,559
Kalkerde	2,196	1,436
Kali	2,565	2,444
Natron	6,708	6,086
Wasser u. Fluorkiesel	2,127	2,428
	100,099	99,834.

Die Probe II enthält im Mittel 5,220 pC. in verdünnter Salzsäure lösliche Bestandtheile, III 11,634 pC. **). Die procentische Zusammensetzung des gelösten Theils von II ist 12, die von III 13 ***).

*) Vergl. Beleg 5.

**) Vergl. Beleg 6.

***) Vergl. Beleg 7 und 8.

	12.	13.
Titansäure	2,965	3,343
Phosphorsäure	0,798	Spuren
Schwefelsäure	Spur	
Kupferoxyd	0,182	0,404
Eisenoxyd	22,000	15,590
Thonerde	16,853	19,020
Eisenoxydul	25,638	22,513
Talkerde	13,943	21,512
Kalkerde	7,644	3,534
Kali	1,069	5,916
Natron	1,228	—
Wasser	8,736	8,115
	101,056	99,947.

Die Lösung enthält aufser den Basen eines durch Salzsäure zersetzbaren Silicats, dessen Kieselsäure sich im unlöslichen Rückstande befindet, die Bestandtheile des in dem Gestein eingesprengten Magneteisens. Um die Menge des letzteren zu berechnen, habe ich angenommen, dafs der ganze Gehalt an Eisenoxyd ihm angehöre, das Titan aber als $\ddot{Ti}$ einen Theil des Eisenoxyds ersetze *) und hiernach die Menge Eisenoxydul berechnet, welche erforderlich ist um sich mit beiden zu $\dot{Fe}\left\{\begin{matrix}\ddot{Fe}\\ \ddot{Ti}\end{matrix}\right.$ zu vereinigen. So fand ich im löslichen Theil von II 37,279 pC., in dem von III 27,617 pC. Magneteisen. Werden diese Werthe (nebst der geringen Menge Kupferoxyd, die, wie wir unten zeigen werden, von eingesprengten Kupfererzen herrührt) abgezogen und dagegen die aus dem unlöslichen Rückstande durch

---

*) Dieselbe Ansicht hat Rammelsberg (4. Suppl. S. 145) über das titanhaltige Magneteisen vom Virneberg ausgesprochen. Das Magneteisen des Schiefers II würde in 100 Theilen :

Eisenoxyd	60,133 das in III	57,595
Titanoxyd	8,836	8,181
Eisenoxydul	31,031	34,224

enthalten und mithin beide mit dem vom Virneberg in der Zusammensetzung nahe übereinstimmen.

Kochen mit kohlensaurem Natron ausgezogene *) Kieselsäure hinzugefügt, so läfst sich die procentische Zusammensetzung des in II und III enthaltenen, durch Salzsäure zersetzbaren Silicats 14 und 15 berechnen.

	14.				15.			
Kieselsäure	33,232	mit	17,255	Sauerst.	38,184	mit	19,369	Sauerst.
Thonerde	18,436	„	8,620	„	16,369	„	7,615	„
Eisenoxydul	14,281				11,901			
Talkerde	14,563				18,531			
Kalkerde	7,984	„	10,446	„	3,041	„	11,774	„
Kali	1,117				5,091			
Natron	1,282				—			
Wasser	9,071	„	8,064	„	6,984	„	6,209	„
	99,966				100,101.			

Die Sauerstoffmengen von Kieselsäure, Thonerde, $\dot{R}$ und Wasser stehen in 14 in dem Verhältnifs von 2 : 1 : 1,3 : 1, in 15 von 2,5 : 1 : 1,5 : 0,8. Da sie auf so indirectem Wege erhalten sind, wird man für beide übereinstimmend das Verhältnifs 6 : 3 : 4 : 3 annehmen dürfen, wonach das in den grünen Schiefern enthaltene, durch Salzsäure zersetzbare Silicat aus 2 $\dddot{Si}$, $\dddot{Al}$, 4 $\dot{R}$, 3 $\dot{H}$ bestehen und sich somit nach Rammelsberg **) den Chloriten anreihen würde.

Vergleichen wir hiermit das für den durch Salzsäure zersetzbaren Theil des violetten Schiefers I gefundene Sauerstoffverhältnifs von $\dddot{Si} : \dddot{R} : \dot{R} : \dot{H} = 2 : 1{,}8 : 1 : 1$, so finden wir nur in dem Verhältnifs von $\dddot{R} : \dot{R}$ eine Verschiedenheit und es liegt die Vermuthung nahe, dafs, wenn wir die die violette Farbe bedingenden Gemengtheile in reinem Zustande, d. h. ohne den beigemengten Eisenglanz untersuchen könnten, die Uebereinstimmung vollkommen seyn würde ***). Wir wollen

*) Vergl. oben und Beleg 9.

**) Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 239.

***) Auch kann die absolute Richtigkeit der Bestimmung von Eisenoxyd und Eisenoxydul nicht verbürgt werden, da zu einer controlirenden zweiten Bestimmung das Material fehlte.

demgemäfs annehmen, dafs auch das im violetten Schiefer enthaltene, durch Salzsäure zersetzbare Silicat aus 2 $\dddot{\text{Si}}$, $\ddot{\bar{\text{R}}}$, 4 $\dot{\text{R}}$, 3 $\dot{\text{H}}$ besteht, wobei der gröfsere Theil von $\ddot{\bar{\text{R}}}$ aus Eisenoxyd besteht. —

Wir wenden uns zu dem in Salzsäure unlöslichen Theil der grünen Schiefer. Wird die procentische Zusammensetzung beider (16 für den von II, 17 für den von III) verglichen *),

	16.				17.			
Kieselsäure	63,692	mit		Sauerst.	67,816	mit	35,212	Sauerst.
Titansäure	1,407				—			
Thonerde	15,958	„	7,460	„	14,466	„	6,761	„
Eisenoxydul	3,887	„	0,863	„	3,393	„	0,750	„
Manganoxydul	—				0,059	„	0,013	„
Talkerde	2,097	„	0,830	„	2,308	„	0,824	„
Kalkerde	1,925	„	0,547	„	1,157	„	0,511	„
Kali	2,680	„	0,455	„	1,982	„	0,306	„
Natron	7,030	„	1,804	„	7,041	„	1,806	„
Kupferoxyd	0,058				—			
Wasser u. Fluorkiesel	1,795				2,075			
	100,529				100,307.			

so tritt eine Uebereinstimmung zwischen beiden hervor, die sich am auffallendsten in den Sauerstoffverhältnissen ausspricht. Denn in 16 ist dasselbe in $\dot{\text{R}}$: $\ddot{\bar{\text{R}}}$ = 1, : 1,605, in 17 = 1 : 1,657, in 16 das der Alkalien zur Thonerde = 1 : 3,5, in 17 = 1 : 3. Diese Uebereinstimmung aber, die sich mithin trotz der äufseren Verschiedenheit und der Entfernung der Fundorte beider Gesteine nicht nur in den durch Salzsäure zersetzbaren Gemengtheilen, sondern auch in dem unlöslichen Rückstande kund gegeben hat, ist aus dem Grunde von Wichtigkeit, dafs wir dadurch berechtigt werden, die Resultate, die wir aus ihrer Untersuchung gewinnen, auf die grüne Abänderung der Taunusschiefer im Allgemeinen zu übertragen.

Wie die mikroscopische Beobachtung zeigt, besteht der nach der Behandlung mit Salzsäure bleibende Rückstand aus mehreren Gemengtheilen. Unter der Loupe erkennt man darin

*) Vergl. Beleg 10 und 11.

seidenglänzende Schüppchen und einzelne dunkelgrüne Punkte, bei 300facher Vergröſserung lassen sich unbestimmt eckige Stücke, dünne Blättchen, und einzelne Krystallnadeln unterscheiden. Welchen Mineralspecies diese einzelnen Gemengtheile angehören, können wir nur indirect zu erfahren hoffen, da sich keiner derselben gesondert untersuchen läſst. — Da die oben beschriebenen sericitischen allmälig in die grünen Schiefer der Leichtweiſshöhle übergehen, so liegt die Vermuthung nahe, daſs die schuppigen Gemengtheile der letzteren ebenfalls aus Sericit bestehen. Der hohe Natrongehalt der Schiefer II und III, sowie die Beobachtung der aus dem Gemenge heraustretenden feldspathigen Parthien *) machen es ferner wahrscheinlich, daſs der Albit, welcher sich auf den Klüften des Gesteins in zierlichen Krystallen findet **), auch Antheil an der Zusammensetzung des Gemenges nimmt. Berechnen wir nach dieser Voraussetzung die Bestandtheile des im Gemenge enthaltenen Sericits und Albits, so finden wir durch Abzug ihrer Summe von der Totalsumme der Bestandtheile des unlöslichen Rückstandes in dem Reste die Bestandtheile des dritten, unter dem Mikroscop prismatisch erscheinenden Gemengtheils.

Verschiedene Umstände machen es indessen unmöglich, auf diesem Wege *genaue* Resultate zu erzielen. Erstens müssen wir bei der Berechnung derjenigen Gemengtheile, die nicht wie der Sericit einzeln analysirt werden konnten, die Verhältnisse annehmen, wie sie die Formeln verlangen, während in der Wirklichkeit, namentlich in einem Gemenge so wenig individualisirter Theile, bedeutende Abweichungen stattfinden werden. Zweitens können, da auſser der gebundenen Kieselsäure auch

---

*) Alle meine Bemühungen, von diesen zur Analyse hinreichendes Material zu erhalten, blieben erfolglos.

**) Siehe Jahrbuch für 1850, S. 5.

einzelne Quarzkörner vorhanden sind, nur die Sauerstoffverhältnisse der *Basen* der Rechnung zu Grunde gelegt werden. Drittens können wir auf das Vicariren der isomorphen Basen keine Rücksicht nehmen, z. B. im Sericit nur Kali, im Albit nur Natron annehmen, während der Sericit, wie seine Analyse zeigt, auch Natron und der Albit auch Kali enthalten wird. Aufserdem geht endlich auch die für den Sericit wichtige Wasserbestimmung verloren, da sie wegen des Fluorgehaltes nicht mit Genauigkeit auszuführen war. So kann das Folgende nur als ein Versuch angesehen werden, über die Natur der verschiedenen Gemengtheile Aufschlufs zu erhalten, den sich dabei ergebenden quantitativen Verhältnissen jedoch nur geringer Werth beigelegt werden.

Wird die Menge des Albits aus dem Natrongehalte in 16 und 17 berechnet, so werden dadurch in 16 11,576, in 17 11,591 Thonerde in Anspruch genommen und es bleibt für den Sericit in 16 noch 4,382, in 17 noch 2,873 Thonerde übrig, während nach der Berechnung aus dem Kaligehalt 5,387 und 3,984 erfordert werden. Wie aber schon bei der Analyse des reinen Sericits ein Theil von $\ddot{R}$ aus Eisenoxyd bestehend angenommen werden mufste, so dürfen wir auch hier die in 16 fehlenden 0,995 Thonerde durch 1,551 Eisenoxyd, in 17 1,109 Thonerde durch 1,792 Eisenoxyd ersetzt denken. Berechnen wir die übrigen Bestandtheile des in beiden Schiefern enthaltenen Sericits nach der Analyse des reinen Materials, so bleibt ein Ueberschufs von Basen

	in 16.				in 17.			
Eisenoxydul	0,586	mit	0,130	Sauerstoff	0,426	mit	0,094	Sauerstoff
Manganoxydul	—				0,059	„	0,013	„
Talkerde	1,839	„	0,734	„	2,166	„	0,819	„
Kalkerde	1,780	„	0,506	„	1,146	„	0,316	„

Da alle Thonerde von den beiden ersten Gemengtheilen in Anspruch genommen ist, so kann dieser Ueberschufs nur einem $\dot{R}$ Silicate angehören. Wenn wir als solches eine Varietät der

Amphibolsubstanz annehmen, so folgen wir nicht nur der Analogie so vieler krystallinischer Schiefer, sondern beziehen uns auch auf die Angabe Stifft's *), der im Gemenge des grünen Schiefers am Rossert einzelne „Hornblendenadeln“ aufgefunden hat, so wie auf die unter dem Mikroscop beobachteten prismatischen Theilchen, die genau mit bei derselben Vergröfserung betrachteter pulverisirter Hornblende übereinstimmten. Aufserdem erinnern wir an die nach der Erschöpfung der grünen Schiefer mit Salzsäure zurückbleibenden dunklen Pünktchen. Berechnen wir demgemäfs nach der Formel $\dot{R}^4 \ddot{S}i^3$ die zu den Basen gehörende Kieselsäure, so erhalten wir für die hypothetische Amphibolsubstanz in II die procentische Zusammensetzung 18, in III die Zusammensetzung 19.

	18.	19.
Kieselsäure	58,221	58,633
Eisenoxydul	5,705	4,704
Manganoxydul	—	0,651
Talkerde	18,738	23,357
Kalkerde	17,336	12,655
	100,000	100,000.

Mit 19 stimmt die Zusammensetzung des Strahlsteins vom Taberge nach Bonsdorff **) nahe überein.

Wird die zu den Basen der verschiedenen Silicate gehörende Kieselsäure von der in dem unlöslichen Theile der Schiefer enthaltenen Menge abgezogen, so giebt der Ueberschufs die geringe Menge des eingemengten Quarzes an.

So finden wir als Gemengtheile des Theiles B der grünen Schiefer :

	in II.	in III.
Albit	60,258	60,332
Sericit	24,005	17,864
Amphibol	10,271	10,054
Quarz	3,782	6,442
Kieselsäure (zu A gehörend)	1,674	5,613
	99,990	100,305

*) Geognostische Beschreibung des Herzogthums Nassau S. 368.

**) Schweigg. Journ. Bd. XXXV, S. 123.

und endlich als Zusammensetzung der beiden grünen Schiefer selbst:

	II.	III.
Albit	57,113	53,152
Sericit	22,761	15,738
Amphibol	9,712	8,857
Chlorit	4,854	13,560
Magneteisen	1,946	2,414
Quarz	3,384	5,674
	99,770	99,395.

Von den verschiedenen Deutungen, die ich den Analysen der grünen Schiefer zu geben versucht habe, scheint mir diese dadurch den Vorzug zu verdienen, dafs sie sich am genauesten den beobachteten Verhältnissen anschliefst. Die Einwendung, die gegen sie daraus erwachsen könnte, dafs, wie wir gesehen haben, der gefundene Thonerdegehalt nicht vollständig hinreicht, um mit dem Kali Sericit und dem Natron Albit zu bilden, würde wahrscheinlich wegfallen, wenn auszumitteln wäre, wie viel Kali in dem Sericit des Gemenges durch Natron, und wie viel Natron in dem Albit durch Kali vertreten wäre. Nehmen wir z. B. an, dafs der Sericit so viel Natron als der analysirte (7) enthält, und dafs sich im Albit das Kali zum Natron gleich wie im Periklin von Zöblitz nach C. Gmelin *) wie 1 : 4 verhält — eine Annahme, welche im Vergleich mit dem von Abich analysirten Albit vom Siebengebirge **), in welchem Kali und Natron in dem Verhältnifs von 3,71 : 5,62 stehen, noch mäfsig ist — so würde unser Thonerdegehalt vollkommen ausreichen, indem aus der Analyse 16 folgen würde, dafs in dem Gemenge 69,256 pC. Albit (mit 13,174 Thonerde, 6,869 Natron und 1,717 Kali) und 9,594 Sericit (mit 2,784 Thonerde, 0,963 Kali und 0,161 Natron) enthalten seyn würden.

Wollte man, da nach der Berechnung der von dem Natron-

*) Kastn. Arch. 1824, 1.

**) Pogg. Ann. Bd. L, S. 344.

gehalte zur Bildung von Albit erforderten Menge Thonerde, der Sauerstoff ihres Restes zu dem in Eisenoxydul, Talkerde und Kali enthaltenen sich in 16 wie 2,048 : 2,149, also nahezu wie 1 : 1 verhält, annehmen, dafs der schuppige Gemengtheil aus Biotit (nach v. Kobell's Formel) bestände, so verträgt sich diefs nicht nur nicht mit der Analyse 17, sondern es ist dabei auch der Kalkgehalt unberücksichtigt geblieben; es widersetzen sich dieser willkürlichen Annahme aufserdem alle die Umstände, welche für die des Sericits sprechen. — Wollte man aber, da der Sauerstoff der beiden Alkalien sich sowohl in 16 wie in 17 zu dem der Thonerde fast wie 1 : 3 verhält, Kali, Natron und Thonerde zu einem Feldspathe vereinigen, so würde es wohl nicht gelingen, über die Natur der beiden andern Gemengtheile eine wahrscheinliche Ansicht aufzustellen.

(Schlufs folgt im nächsten Heft.)

Untersuchung einiger Münzen und Waffen der Alten;

von *J. A. Phillips* *).

Es war für eine Untersuchung von Legirungen vor Allem nöthig, die genauesten und schnellsten Methoden kennen zu lernen, mit deren Hülfe sich die Metalle der verschiedenen Stücke trennen und bestimmen liefsen. Es wurde zu diesem Zweck versucht, eine Legirung aus 880 Theilen Kupfer, 100 Theilen Zinn, 10 Theilen Blei und 10 Theilen Silber darzustellen, allein nach dem Schmelzen fand sich, dafs bei diesem

*) Im Ausz. aus Lond. Chem. Soc. Quarterly Journal IV, 252.

Procefs beinahe 2 pC. von dem Gewichte des ganzen Gemenges verloren gegangen waren. Der Versuch wurde mehrere Male unter Zusatz von Borax, Weinstein und kohlensaurem Natron wiederholt, allein es war unmöglich eine Legirung zu erhalten, deren Gewicht nicht über 1½ pC. weniger betragen hätte, als das Gesammtgewicht der angewandten Metalle, und dieser Weg mufste daher aufgegeben werden.

Es wurden nun zwanzig Grains eines auf galvanischem Wege reducirten Kupfers, zwei Grs. auf demselben Wege erhaltenes Zinn, nebst einem Grain reinen Bleies und einem Grain reinen Silbers zusammen in einen Kolben gefüllt und mit starker Salpetersäure behandelt. Der Ueberschufs der Säure wurde abgedampft und das gebildete Zinnoxyd nach Zusatz von Wasser auf einen Filter geworfen und ausgewaschen. Das Silber wurde nun mit einer so verdünnten Salzsäure, dafs sie in Lösungen von Bleisalzen keine Trübung mehr hervorbrachte, als Chlorsilber gefällt, durch Decantiren ausgewaschen und gewogen.

Aus der von dem Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeit wurde das Blei durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure gefällt. Das Ganze wurde dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und das schwefelsaure Bleioxyd zuerst mit Wasser, welches mit ein wenig Schwefelsäure angesäuert war, und dann mit Alkohol ausgewaschen. Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde, um den Alkohol und die Salpetersäure zu entfernen, fast bis zur Trockne eingedampft und der wässerigen Lösung der Kupfersalze wurde Ammoniak im Ueberschufs zugesetzt. Die blaue Flüssigkeit wurde in eine, mit einem gut eingeriebenen Stöpsel versehene Flasche gegossen, die mit siedendem destillirtem Wasser gefüllt wurde; nachdem nun ein gewogener Streifen reinen Kupfers hinzugefügt worden war, liefs man sie, nach Levol's Methode, stehen, bis die Flüssigkeit ihre Färbung verloren hatte.

Mit Beibehaltung der angegebenen Gewichte wurden zwei solcher Analysen gemacht, welche folgende Resultate gaben :

	I.	II.
Zinn	2,027	2,012
Silber	0,948	0,956
Blei	0,982	0,995
Kupfer	24,030	23,620
	27,987	27,583.

Es findet sich in diesen Bestimmungen ein kleiner Ueberschufs an Zinn, welcher der Neigung des Zinnoxyds zur Salzbildung zugeschrieben werden mufs, die es sehr schwierig macht, dasselbe ganz frei von den Oxyden der damit verbunden gewesenen Metalle zu erhalten. Bei dem Silber und Blei bemerken wir einen kleinen Verlust, herrührend bei dem ersteren von der Schwierigkeit, kleine Quantitäten Chlorsilber aufzusammeln, bei dem letzteren von der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in der abfiltrirten Kupferlösung.

Das gefundene Gewicht des Kupfers beträgt 15 bis 20 pC. mehr, als das wahre; es wurde bei der Ausführung unmöglich gefunden, die Luft so vollkommen von den Flaschen abzuschliefsen und aus der Lösung sie auszutreiben, als es zur Erlangung genauer Resultate nöthig gewesen wäre.

Es wurden noch verschiedene Versuche über die Anwendbarkeit dieser Methode angestellt, allein in allen Fällen erhielten wir einen beträchtlichen Ueberschufs.

Da sich dieser Weg der Kupferbestimmung als unzulänglich erwies, so versuchte ich zunächst die Methode von Pelouze. Es wurde hierzu eine Lösung von Schwefelnatrium bereitet, und dieselbe so weit verdünnt, dafs bei dem ersten Versuche sechzig Theilstriche der zur Messung dienenden Burette einem

Grain reinen Kupfers entsprachen; bei dem zweiten Versuche waren schon 60¾ Theilstriche zur Fällung dieser Kupfermenge erforderlich, und bei dem dritten Versuche betrug die einem Grain entsprechende Menge der Lösung bis zur vollständigen Fällung alles Kupfers beinahe 62 Theilstriche. Die Bestimmungen wurden fortgesetzt, bis bei dem zehnten Versuche erst 65 Theilstriche, eher mehr, als weniger, hinreichten, um aus der ammoniakalischen Lösung einen Grain Kupfer niederzuschlagen. Somit mufste diese Methode, wegen der aufserordentlichen Schnelligkeit, mit welcher sich ein Theil des Schwefelnatriums durch Absorption des Sauerstoffs der Luft in unterschwefligsaures Natron verwandelte, zuletzt aufgegeben werden. Als am folgenden Tage die Luft in dem halbleeren Glase mit der Schwefelnatriumlösung untersucht wurde, fand sich, dafs aller Sauerstoff daraus verschwunden war.

Es wurde nun mit einem Gemenge von Kupfer, Zinn, Blei und Silber, in denselben Verhältnissen wie bei den vorigen Analysen, ein neuer Versuch angestellt. Zur Bestimmung des Zinns und des Bleies wurde wie vorher verfahren, nur wurde das Blei diefsmal vor der Fällung des Silbers mit Salzsäure als schwefelsaures Bleioxyd niedergeschlagen und nur mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen. Das hierauf gefällte Chlorsilber wurde, statt des Decantirens, Schmelzens und Wägens, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und das Filter verbrannt, wobei die Temperatur nicht so hoch gesteigert wurde, dafs das Chlorsilber hätte schmelzen und an den Wänden des Tiegels anhängen können. Die Filterasche nebst dem Chlorsilber wurden nun mit etwa fünf Grains kohlensaurem Natron und einem Grain weinsaurem Kali gemengt und in eine sehr dünne Bleiplatte von hundert Grains eingehüllt; diese wurde in einen mit einer Mischung von Borax und kohlensaurem Natron angefüllten Tiegel gebracht und das Ganze zusammengeschmolzen, worauf es in die Muffel kam. Ob-

gleich diese Methode in Bezug auf Genauigkeit nicht die Vortheile des directen Kupellirens darbietet, so läßt sie sich gleichwohl leichter ausführen und ist mit weniger Fehlerquellen verknüpft, als das Wiegen einer so kleinen Menge von Chlorsilber. Sie war in Fällen, wo geringe Mengen von Material die Möglichkeit einer besonderen Bestimmung des Silbers ausschlossen, wie bei kleinen Broncemünzen, von großer Brauchbarkeit. Man muſs immer eine im Verhältniſs zu der Menge des Chlorsilbers groſse Quantität Blei anwenden, und wenn dieses silberhaltig seyn sollte, so muſs sein Gehalt besonders bestimmt und in Rechnung gebracht werden.

Das Kupfer wurde mit einer reinen Aetzkalilösung als Oxyd gefällt, ausgewaschen, geglüht und auf die gewöhnliche Weise gewogen. — Die Resultate dieser Analysen waren folgende:

	I.	II.
Zinn	2,027	2,027
Blei	0,982	0,975
Silber	0,970	0,975
Kupfer	20,009	19,981
	23,988	23,958.

Da diese Resultate hinreichend genau erschienen, so wurde die zuletzt beschriebene Methode bei allen Analysen eingehalten. Geringe Mengen von Eisen mit Kobalt und Nickel machten es häufig nothwendig, das Kupfer zuerst als Schwefelkupfer zu fällen, welches hernach wieder aufgelöst und mit kaustischem Kali niedergeschlagen wurde. Das Eisen wurde von Kobalt und Nickel durch benzoësaures Ammoniak geschieden, und zur Trennung der beiden letzteren Metalle von einander diente Cyankalium. Bisweilen wurden auch beide Metalle zusammen gewogen, da wo ihre Mengen so gering waren, daſs es unmöglich schien, sie mit einem hinreichenden Grade von Genauigkeit trennen zu können.

Die Gegenwart von Schwefel wurde bei Abwesenheit von Blei in der Legirung durch Zusatz von Chlorbarium zu dem Filtrate des Zinnoxyds entdeckt, und seine Menge aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts bestimmt. Wenn Blei anwesend war, so fand sich auch manchmal eine Spur von Schwefelsäure in der Form von schwefelsaurem Bleioxyd, welches niederfiel und bei dem Zinnoxyd auf dem Filter zurückblieb. Digerirte man diesen Niederschlag dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so erhielt man kohlensaures Bleioxyd und schwefelsaures Natron. Wenn man jetzt den Ueberschufs des kohlensauren Natrons mit Salpetersäure neutralisirte und zur Trockne verdampfte, so ergab das Filtrat des mit Wasser aufgenommenen Rückstandes bei Zusatz von Chlorbarium eine schwache Trübung, allein nur in wenigen Fällen war die Menge des schwefelsauren Baryts grofs genug, um ihn wiegen zu können.

Es wurden Münzen und Waffen analysirt. Die Münzen sind römische, griechische und macedonische, aus der Zeit vor und nach Christi Geburt; es folgt hier ein nach dem Alter geordnetes Verzeichnifs derselben, und die Resultate ihrer Analysen finden sich am Ende in einer Tabelle zusammengestellt. Die Waffen sind in Grofsbritannien gefunden und gehören einer Zeit an, in welcher man noch kein Eisen für derartige Instrumente anwandte, sie stammen also jedenfalls aus der Zeit vor Christi Geburt.

Münzen.

1. Römisches As oder Aes. 500 vor Christi *), auf der einen Seite war ein Januskopf, auf der andern ein Schiff.

*) Le Normand versetzt das römische As dieses Typus in die Zeit um das Jahr 385 v. Chr., während andere Autoren die hier angegebene Zeit für die richtigere halten.

Gewicht 4150 Grains. Spec. Gewicht 8,59. Die Bruchflächen des Metalls zeigten eine eisengraue Färbung. Eine Schnittfläche hatte die dem Kupfer eigenthümliche Farbe. Es fanden sich in der Masse der Legirung grofse Höhlen, die von der beim Giefsen in der Form eingeschlossenen Luft herrührten.

2. Semis oder halbes As, von demselben Datum, wie das vorige. Die Münze zeigt auf der einen Seite den Kopf des Jupiter Laureatus, auf der andern den Buchstaben S. Ihr Gewicht betrug, obgleich sie nicht vollkommen ganz war, 1997 Grs., das specifische Gewicht war 8,64.

3. Quadrans, viertel As. Diese Münze stammt wahrscheinlich aus derselben Zeit, wie die beiden ersten, da sie eine ähnliche rohe Arbeit und dasselbe spröde Metall zeigte. Auf der einen Seite trug sie einen Herkuleskopf, auf der andern liefs sich die Bezeichnung OOO erkennen. Sie wog 970 Grs., und ihr spec. Gewicht betrug 8,58.

4. Münze des Königs Hiero I. von Syrakus, der 478 v. Chr. auf seinen Bruder Gelo folgte, und elf Jahre regierte. Die Münze hatte eine gelbe Farbe und das Metall war glänzend und von dichtem Korn; sie war sehr hart, und schwer zu zerschneiden. Spec. Gewicht 8,72.

5. Münze Alexanders des Grofsen, 335 v. Chr. Ihr Gewicht betrug 108 Grs. und das spec. Gewicht 8,69.

6. Philipp III. Derselbe war ein Halbbruder Alexanders, dem er 323 v. Chr. als König von Macedonien folgte. Die Münze wog 83,3 Grs., zeigte auf der einen Seite einen Kopf, auf der andern einen Mann zu Pferd. Das Metall glich dem, aus welchem die Münze Alexanders bestand, und hatte das spec. Gewicht 8,71.

7. Philipp V., 200 v. Chr. Gewicht etwa 164 Grs. Spec. Gewicht 8,59.

8. Atheniensische Kupfermünze. Auf einer Seite den Kopf der Minerva, auf der andern eine nackte Figur, die einen Blitz

schleudert. Das Metall war sehr hart. Die Münze wog 89,5 Grs., ihr spec. Gewicht war 8,61 *).

9. Aegyptische Münze. Ptolemaeus IX., Auletes, 70 v. Chr. Diese Münze bestand aus einem sehr spröden Metall und wog 337 Grs. Ihr spec. Gewicht war 8,81. Auf der einen Seite zeigte sie ein bärtiges Haupt, auf der andern einen Adler der einen Blitz hält.

10. Pompejus, 53 v. Chr. Diese Münze war augenscheinlich gegossen; das Metall ist sehr hart und spröde, und gleicht in dieser Beziehung der bei dem ursprünglichen As vor der Verminderung seines Gewichtes angewandten Legirung. Auf der einen Seite ist ein Januskopf, auf der andern ein Schiffsschnabel. Gewicht 309 Grs. Spec. Gewicht 8,70.

11. Münze der Familie der Atilier, 45 v. Chr. Sie trägt auf der einen Seite einen Januskopf, auf der andern einen Schiffsschnabel mit dem Worte ROMA darunter. Das Metall ist sehr hart und spröde und ist mit einem Stempel geprägt. Die Münze wiegt 466 Grs. Ihr spec. Gewicht ist 9,02.

12. Julius und Augustus, 42 v. Chr. Gewicht 342 Grs. Spec. Gewicht 8,64.

13. Augustus und Agrippa, 30 v. Chr. (Eroberung von Aegypten). Die Münze zeigt auf der einen Seite zwei Köpfe, auf der andern ein Krokodil, mit COL : NEM. Das Metall ist sehr hart und spröde.

14. Grofse Münze der Familie der Cassier, ungefähr 20 v. Chr. Das Metall ist von gelber Farbe und weicher, als bei irgend einer der vorhergehenden. Gew. 365 Grs. Spec. Gew. 8,52.

15. Grofse Münze von Nero, aus dem Jahre 60 nach Christus. Gewicht 435 Grs. Spec. Gewicht 8,59. Das Metall ist glänzend gelb. Auf der einen Seite befindet sich eine sitzende Roma.

---

*) Die Oxyde des Nickels und Kobalts wurden hier zusammen gewogen.

16. Titus, 79 n. Chr. Das Metall ist gelb und weich. Gewicht 178 Grs. Spec. Gewicht 8,5.

17. Hadrian, 120 n. Chr. Schrift: *Fortunae reduci.* Gewicht 365 Grs. Spec. Gewicht 8,30. Diese Münze ist schön patinirt und das Metall besitzt eine schöne gelbe Farbe.

18. Faustina, jun., 165 n. Chr. Schrift: *Pietas.* Die Münze hat keinen Ueberzug von Patina, das Metall ist weifslich und sehr spröde. Sie wiegt 362 Grs. und hat ein specifisches Gewicht von 8,83.

19. Münze der griechischen Stadt Samosata, etwa 212 n. Chr. Auf der einen Seite der Münze sieht man eine sitzende Figur der Stadt; sie hat keinen Ueberzug von Patina, das Metall ist von graulicher Farbe, sehr rauh und spröde. Gewicht 274 Grs. Spec. Gewicht 8,53.

Kleine Münzen aus der Zeit der dreifsig Tyrannen, um das Jahr 260 n. Chr.

20. Victorinus, sen. (Nro. 1). Schrift: *Providentia Aug.* Das Metall ist härtlich und nicht patinirt. Gewicht 37,7 Grs. Spec. Gewicht 8,77.

21. Victorinus, sen. (Nro. 2). Schrift: *Salus Aug.* Keine Patina; Gewicht 37,6 Grs. Spec. Gew. 8,73.

22. Petrius, sen., 267 n. Chr. (Nro. 1). Gew. 37,3 Grs.

23. Petrius, sen., 268 n. Chr. (Nro. 2). Gew. 45,25 Grs.

24. Claudius Gothicus, 268 n. Chr. (Nro. 1). Die Münze ist von einem dünnen Ueberzug rother Patina bedeckt, das Metall ist härtlich. Schrift: *Spes publica.* Gewicht 52,2 Grs. Spec. Gewicht 8,81.

25. Claudius Gothicus, 268 n. Chr. (Nro. 2). Schrift: *Juno Regina.* Gewicht 58,3 Grs. Spec. Gewicht 8,71.

26. Tacitus, 275 n. Chr. (Nro. 1). Schrift: *Libertas Aug.* Gewicht 62,3 Grs. Spec. Gewicht 8,72.

27. Tacitus (Nro. 2). Schrift : *Pax publica*. Gewicht 49,5 Grs. Spec. Gewicht 8,70.

28. Probus, folgte auf Tacitus, der nur sechs Monate regierte. (Nro. 1). Schrift : *Clementia Temp*. Gewicht 52,2 Grs. Spec. Gewicht 8,72.

29. Probus (Nro. 2). Schrift : *Mars Victor*. Gewicht 49 Grs. Spec. Gewicht 8,74.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Analysen aller dieser Nummern, auf 100 Theile berechnet; 1 bis 19 sind mittlere Zahlen aus je zwei Analysen.

	Jahr	Kupfer	Zinn	Blei	Eisen	Zink	Silber	Schwefel	Nickel	Kobalt
	v. Chr.									
1. Aes	500	69,69	7,16	21,82	0,47	—	—	Spur	Spur	0,57
2. Semis	500	62,04	7,66	29,32	0,18	—	—	Spur	0,19	0,23
3. Quadrans	500	72,22	7,17	19,56	0,38	—	—	Spur	0,20	0,28
4. Hiero I.	478	94,15	5,49	—	0,32	—	—	—	—	—
5. Alexand. d. G.	335	86,78	12,99	—	—	—	—	0,06	—	—
6. Philipp III.	323	90,27	9,43	—	—	—	—	—	—	—
7. Philipp V.	200	85,15	11,12	2,85	0,42	—	—	Spur	—	—
8. Athen. Münze	?	88,37	9,95	0,63	0,26	—	—	—	0,65	
9. Ptolemäus IX.	70	84,25	15,64	—	Spur	—	—	Spur	—	Spur
10. Pompejus	55	74,17	8,47	16,15	0,28	—	—	—	—	—
11. Familie d. At.	42	68,69	4,86	25,43	0,11	—	—	—	—	—
12. Julius u. Aug.	40	79,13	8,00	12,80	Spur	—	—	Spur	—	—
13. Aug. u. Agr.	30	78,45	12,96	8,62	Spur	—	—	Spur	—	—
14. Familie d. C.	23	82,26	—	—	0,35	17,31	—	Spur	—	—
	n. Chr.									
15. Nero	60	81,07*)	1,05	—	—	17,81	—	—	—	—
16. Titus	79	83,04	—	—	0,50	15,84	—	—	—	—
17. Hadrian	120	85,67	1,14	1,73	0,74	10,83	—	—	—	—
18. Faustina, jun.	165	79,15	4,97	9,18	0,23	6,27	—	—	—	—
19. Samosata	212	70,91	6,75	21,96	Spur	—	—	—	—	—
20. Vict., sen, Nr. 1	262	95,37	0,99	Spur	Spur	—	1,60	—	—	—
21. „ „ „ 2		97,13†)	0,10	Spur	1,01	—	1,76	—	—	—
22. Tetrius, sen. „ 1	267	98,50	0,37	Spur	0,46	—	0,76	—	—	—
23. „ „ „ 2	268	98,00	0,50	—	0,05	—	1,15	—	—	—
24. Claud. Goth. „ 1	268	81,60	7,41	8,11	—	—	1,86	—	—	—
25. „ „ „ 2		84,70	3,01	2,67	0,31	Spur	7,93	—	—	—
26. Tacitus „ 1	275	86,08	3,63	4,87	—	—	4,40	—	—	—
27. „ „ 2		91,46	—	—	2,31	—	5,92	—	—	—
28. Probus „ 1	275	90,68	2,00	2,33	0,61	1,39	2,24	—	—	—
29. „ „ 2		94,65	0,45	0,44	0,80	—	3,22	—	—	—

*) Von dem Kupfer wurde blofs eine Bestimmung gemacht, die zweite ging verloren.

†) Das Kupfer ging verloren und wurde aus der Differenz geschätzt.

Aufser den Analysen der in diesem Verzeichnifs enthaltenen Münzen wurden von andern Münzen noch folgende Silberbestimmungen durch directes Kupelliren gemacht.

	Schrift	Gewicht der Münzen	Silbergehalt
Aurelian	Restituti orbis	57,2 Grs.	2,90 pC.
"	Fortuna redux	50,5 "	2,96 "
Severina	Providentia Deorum	54,5 "	4,37 "
"	Concordia militum	54,0 "	5,80 "
Tacitus	Libertas Aug.	61,4 "	4,90 "
Victorinus, sen.	Pax Aug.	38,0 "	2,20 "
" "	Providentia Aug.	35,7 "	1,10 "
Tetrius, jun.	Pietas Aug.	31,5 "	0,38 "
" "	" "	44,0 "	0,41 "
Quintillus	Fides militum	52,4 "	2,32 "
"	" "	33,8 "	2,25 "
Marius	" "	43,7 "	5,15 "

Waffen.

1. Eine Schwertklinge, die unter der Chertsey Brücke über die Themse gefunden wurde. Sie wiegt ein Pfund und ist 17″ lang. Wo sie am breitesten ist, mifst sie $1\frac{3}{8}$″; an ihrem oberen Ende, wo sie abgebrochen ist, $1\frac{1}{8}$″.

2. Zerbrochene Schwertklinge aus Irland. Gewicht 4 Unzen; Länge 8″. Breite am Griffheil $1\frac{3}{4}$″; Breite des abgebrochenen Endes 1″.

3. Fragment einer Schwertklinge aus Irland. Gewicht 6 Unzen. Länge $8\frac{1}{2}$″. Das Stück mifst am breitesten Theile $1\frac{3}{4}$″, am schmalsten $1\frac{1}{4}$″.

4. Eine in Irland gefundene Lanzenspitze; dieses ist das einzige Stück, welches aus reinem Kupfer bestand. Gewicht $11\frac{1}{2}$ Unzen.

5. Alte Streitaxt (Celt) aus Irland, mit einer Aushöhlung für den Stiel und einem Oehr, welches wahrscheinlich dazu diente, einen Riemen hindurchzuziehen. Gewicht etwa 10 Unzen.

6. und 7. Streitäxte (Celte) aus härteren Legirungen und ohne Aushöhlung für den Stiel. Die erste wog 1 Pfund, die zweite 4 Unzen.

8. Streitaxt (Celt) mit Aushöhlung und Oehr, aus Irland. Dieses Stück besteht aus einer harten Legirung und scheint durch Schleifen scharf gemacht worden zu seyn. Gew. 5¾ Unzen.

Die Analysen dieser acht Stücke finden sich, auf 100 Theile berechnet, in der folgenden Tabelle zusammengestellt; alle Angaben sind Mittel aus zwei Bestimmungen:

	Kupfer	Zinn	Blei	Eisen	Schwefel	Nickel	Kobalt
1. Schwertklinge	89,69	9,58	—	0,33	Spur	—	—
2. Zerbroch. Klinge	85,62	10,02	—	0,44	—	—	—
3. Fragment	91,79	8,17	—	Spur	Spur	—	—
4. Lanzenspitze	99,71	—	—	—	0,28	—	—
5. Streitaxt (Celt)	90,68	7,43	1,28	Spur	Spur	—	—
6. desgl.	90,18	9,81	—	Spur	—	—	—
7. desgl.	89,33	9,19	—	0,33	0,24	—	—
8. desgl.	83,61	10,79	3,20	0,58	—	Spur	0,34

Eine Vergleichung dieser analytischen Resultate zeigt, dafs die in die Zusammensetzung der alten Münzen eingehenden Metalle wesentlich Kupfer, Zinn und Blei waren, obgleich das letztere selten in beträchtlicher Menge auftritt. Nur in den ältesten Stücken fällt der Antheil des Bleis ins Gewicht, und selbst hier fehlt es manchmal ganz, wie in mehreren der macedonischen Münzen. Die Gewichtsmengen des Eisens, Kobalts und Nickels und die Spuren von Schwefel sind offenbar zu gering, als dafs man annehmen könnte, diese Stoffe seyen mit Absicht zugesetzt. Man verdankt ihre Gegenwart wahrscheinlich blofs ihrem Vorkommen mit den andern Erzen, und den unvollkommenen Reductionsmethoden der Alten. Die untersuchten schneidenden Instrumente bestehen durchweg aus Kupfer

und Zinn, mit der gelegentlichen Beimischung einer geringen Quantität Blei, welches wahrscheinlich dazu diente, der Legirung einen gewissen Grad von Zähigkeit mitzutheilen. Man bemerkt in Bezug auf das Verhältnifs der Metalle dieser Legirungen unter einander, dafs sich bei den Schwertern sowohl, wie bei den Streitäxten die Gewichtsmenge des Zinns zu der des Kupfers beinahe wie eins zu zehn verhält.

Das Zink tritt erst kurz vor Beginn der christlichen Zeitrechnung in den Münzen auf, und ist von da an, zuweilen noch von Zinn und Blei begleitet, ein dauernder Bestandtheil derselben, bis es um die Zeit der 30 Tyrannen ganz verschwindet und durch Silber ersetzt wird. Der Silbergehalt der Münzen wechselt von 0,76 bis zu beinahe 8 pC. und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs dieses Metall absichtlich zugesetzt wurde, um den Werth der Legirung zu erhöhen.

Die Ursache, warum in dem ältesten römischen As und den Münzen, welche Bruchtheile desselben vorstellten, so viel Blei enthalten ist, liegt wahrscheinlich darin, dafs man diese Münzen ursprünglich gofs und nicht prägte, wie das übrige Geld, und dafs das Blei daher dazu dienen sollte, der Legirung einen niedrigeren Schmelzpunkt zu ertheilen.

Die späteren Münzen, die einen grofsen Zinngehalt besitzen, scheinen geprägt worden zu seyn, während das Metall noch heifs war, da man bei gewöhnlicher Temperatur auf einem so harten und spröden Metall unmöglich durch irgend eine mechanische Gewalt so scharfe Eindrücke hätte hervorbringen können, wie sie diese Münzen gewöhnlich zeigen.

Ueber das Vorkommen des Diopsids und des Bleigelbs als krystallinische Hüttenproducte; von *J. Fr. L. Hausmann* *).

Diopsid.

Zu den Analogieen, welche die durch künstliche Schmelzprocesse erzeugten Producte mit den in der freien Natur gebildeten Mineralkörpern wahrnehmen lassen, gehört auch das übereinstimmende Vorkommen von Modificationen einer durch ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnifs der Mischung und ein gewisses Krystallisationensystem charakterisirten Species, welche durch Substitutionen unter gewissen Theilen der Mischung bewirkt werden, womit gewisse Eigenthümlichkeiten des Aeufseren verknüpft sind. Unter den Silicaten zeichnet sich bekanntlich die *Pyroxen*-Substanz durch einen grofsen Reichthum solcher Modificationen aus, die nach meiner mineralogischen Methode *Formationen* genannt werden; und von mehreren dieser natürlichen Formationen kommen Repräsentanten unter den krystallinischen Hüttenproducten vor. Eine dem stöchiometrischen Verhältnisse wie der Structur der Pyroxen-Substanz entsprechende Schlacke, welche bei dem Kupfererz-Schmelzen zu Fahlun sich bildet, und in ihrer chemischen Zusammensetzung wie in ihrem Aeufseren dem *Hypersthen* am Nächsten steht, habe ich in dem IV. Bd. der Abhandlungen der Gesellschaft S. 253 bis 255 beschrieben. Dafs Schlacken von dem Eisenhohofen-Procefs in ihrer Mischung wie in ihrem Aeufseren zuweilen mit dem *Wollastonite* Aehnlichkeit haben, hat Walchner an einer Hohofenschlacke von Oberweiler im Badenschen nachgewiesen **). Eine ähnliche Eisenhohofen-Schlacke von Ols-

*) Aus den Nachrichten der Göttinger Gesellsch. der Wissensch. vom 1. Dec. 1851 vom Verf. mitgetheilt.

**) Schweigger's Journ. f. Phys. u. Chem. XVII, S. 245.

berg bei Bigge in Westphalen ist durch Rammelsberg und Percy untersucht worden *). Ueber das Vorkommen von Eisenhohofen-Schlacken, welche in der Mischung und Form dem *Augite* sich nähern, hat Nöggerath eine Notiz mitgetheilt **). Mitscherlich und Berthier haben durch das Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Kalk- und Talkerde nach dem Verhältnisse, in welchem sie im *Diopside* verbunden sind, eine dem natürlichen Körper völlig ähnliche Masse dargestellt ***); und von Kobell hat eine Eisenhohofen-Schlacke von Jenbach in Tyrol untersucht, welche im Aeufsern wie in der Mischung mit dem *Diopside* übereinstimmt †). Diese Schlacke bildet dünne tafelförmige Krystalle von grünlicher Farbe mit deutlichen Blätterdurchgängen und einem specifischen Gewichte = 3,2. Von Kobell fand darin:

Kieselsäure	57,26
Thonerde	2,33
Kalkerde	23,66
Talkerde	13,23
Eisenoxydul	1,66
Manganoxydul	1,73
Kali	Spur
	99,87.

Zu den Erfahrungen über das Vorkommen einer dem *Diopside* ähnlichen Eisenhohofen-Schlacke, liefert die nachfolgende Mittheilung einen neuen Beitrag. Ich fand eine ausgezeichnete Schlacke in kleinen Krystallen von der Form der gewöhnlichsten Gyps-Krystallisation auf meiner Reise durch Schweden im Jahr 1807 bei dem Eisenhohofen zu *Gammelbo*

*) Rammelsberg's Lehrb. der chem. Metallurgie. 1850, S. 83.

**) Journ. f. pract. Chem. XX, S. 501.

***) Berthier, Traité d. Essais p. l. voie sèche I, p. 433.

†) Bullet. d. k. Akademie d. W. zu München. 1844. No. 34.

(*Gammalbola*) im Westmanland *), wo sie mit dem Roheisen aus dem Gestelle gekommen und auf dem Eisen erstarrt war, von welcher ich bereits im Specimen crystallographiae metallurgicae **) eine kurze Beschreibung gegeben habe. Als mein Freund, der Bergrath Koch zu Grünenplan, seine Beiträge zur Kenntnifs krystallinischer Hüttenproducte bearbeitete, theilte ich ihm jene Schlacke zur genaueren Untersuchung mit. Er glaubte darin zu einer Zeit, in welcher nur wenige Arten krystallinischer Eisenhohofen-Schlacken bekannt waren, eine Abänderung der von ihm mit dem Namen *Kieselschmelz* belegten Schlacke zu erkennen, und die Form der Krystalle jenes Hüttenproductes auf das Krystallisationensystem des Kielselschmelzes zurückführen zu können ***). Dafs dieses aber nicht zulässig ist, und dafs die chemische Zusammensetzung der Schlacke von Gammelbo von der des Kieselschmelzes gänzlich abweicht, hat eine auf meinen Wunsch im hiesigen academischen Laboratorio unter der Leitung des Herrn Hofrath Wöhler von Herrn Uhrlaub aus Nienburg ausgeführte chemische Analyse gezeigt, die ein Resultat ergeben hat, nach welchem die Mischung jener krystallisirten Schlacke mit der des *Diopsids* nahe übereinstimmt. Die genaue Untersuchung der kleinen Schlacken-Krystalle hat nun auch die Ueberzeugung gegeben, dafs ihre Form sich auf das Krystallisationensystem der Pyroxen-Substanz zurückführen läfst, wiewohl sie Eigenthümlichkeiten besitzt, wodurch sie sich von den bekannten Formen des Diopsids unterscheidet.

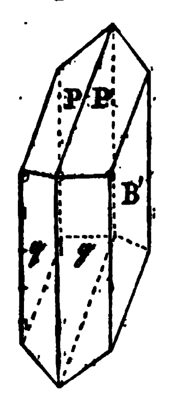
Es ist bereits bemerkt worden, dafs die Krystalle der Schlacke von Gammelbo eine auffallende Aehnlichkeit mit der gewöhnlichsten Form der Gypskrystalle haben, indem sie

*) Reise durch Skandinavien. V, S. 330.

**) Comment. Soc. Reg. scient. Gotting. recent. IV, p. 85.

***) Beiträge zur Kenntnifs krystallinischer Hüttenproducte 1822, S. 47 bis 49. T. II, Fig. 14.

irregulär-sechsseitige, an den Enden durch zwei schief angesetzte Flächen zugeschärfte Prismen darstellen, wie die nebenstehende Figur es zeigt. Das sechsseitige Prisma entfernt sich vom regulären nicht bedeutend, wie schon Koch richtig bemerkte; nach dessen Angabe dasselbe zwei Winkel von 123° 54′ 58″ und vier Winkel von 118° 2′ 31″ besitzen sollte. Seine Bestimmung weicht nur unbedeutend von dem Winkelverhältnisse ab, welches sich ergiebt, wenn man die hier mit g bezeichneten Flächen auf das Grundverhältnifs des Systems der Pyroxen-Substanz zurückführt, indem dieselben dem Verhältnisse 2 CB′ CB entsprechen (BB′ 2.), welchem gemäfs, wenn die Messungen von Mohs zu Grunde gelegt werden, das Prisma zwei Seitenkanten von 124° 30′ und vier Seitenkanten von 117° 45′ hat. Diese Fläche g, welche an den verticalen Prismen der Pyroxen-Fossilien meines Wissens noch nicht beobachtet worden, hat dieselbe Neigung, welche die Fläche E der Amphibol-Fossilien besitzt, wodurch sie eine besondere Merkwürdigkeit erhält, und in Beziehung auf das immer noch räthselhafte Verhältnifs, in welchem Pyroxen- und Amphibol-Substanz zu einander stehen, Beachtung verdient. Die Flächen, wodurch das Prisma zugeschärft ist, entsprechen den primären Flächen P, welche am natürlichen Diopside vorkommen. Ihre gegenseitige Neigung mifst nach der Bestimmung von Mohs 130° 56′, so wie ihre Neigung gegen die Fläche B′ 114° 32′. Das krystallographische Zeichen für diese Combination ist hiernach: 4 P . 2 B . 4 BB′ 2. Die mehrsten Krystalle sind klein, gewöhnlich nicht über 2, höchstens 3 Par. Linien lang, bei der geringen Stärke von höchstens ½ Par. Linie. Die Individuen sind in grofser Anzahl unregelmäfsig und locker zusammengehäuft. Die Flächen B′ sind glatt und von lebhaftem Glasglanz, der dem Perlmutterartigen hinneigt; durch



welche Eigenschaften, wie schon Koch bemerkt hat, ein ausgezeichneterer Blätterdurchgang nach der Richtung der Flächen B' angedeutet wird, der indessen wegen der Kleinheit der Krystalle nicht mit Sicherheit zu beobachten ist. Die übrigen Flächen sind uneben und rauh, wie mit kleinen Glaskügelchen übersäet, und wenig glänzend. Die Krystalle ändern vom Durchscheinenden bis zum Durchsichtigen ab. Sie haben theils eine perlgraue, theils eine grünlich- oder auch wohl röthlichgraue Farbe. Das Pulver ist graulichweifs. Die Krystalle sind scharf, glasartig anzufühlen und äufserst spröde. Ihr specifisches Gewicht wurde, nachdem die Luft durch Auskochen in Wasser aus dem lockeren Krystallaggregate entfernt worden, = 3,127 gefunden. Ihre Härte = 6. Vor dem Löthrohre schmilzt die Schlacke für sich leicht mit einigem Aufwallen zum weifsen, blasigen Glase. Zufolge der chemischen Analyse enthalten 100 Theile derselben:

Kieselsäure	54,6970
Thonerde	1,5368
Kalkerde	23,5626
Talkerde	15,3716
Eisenoxydul	0,0780
Manganoxydul	1,6652
Natron	1,9375
Kali	1,1523
	100,0000.

Wird der sehr geringe Thonerde-Gehalt aufser Acht gelassen, so entspricht dieser Zusammensetzung folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}^3\\ \dot{Mg}^3\\ \dot{Mn}^3\\ \dot{Fe}^3\\ \dot{Na}^3\\ \dot{Ka}^3\end{matrix}\right\}\dddot{Si}^2.$$

Eine Vergleichung jener Analyse mit den bekannten Untersuchungen verschiedener Abänderungen des Diopsids von Bonsdorff, H. Rose, Trolle Wachtmeister, Wackenroder, zeigt eine sehr nahe Uebereinstimmung. Der einzige wesentliche Unterschied liegt in dem Gehalte an Natron und Kali, der in dem natürlichen Diopside fehlt. Eine Spur von Kali fand auch von Kobell in der Schlacke von Jenbach, wie denn überhaupt die Zusammensetzung dieses Hüttenproductes eine große Uebereinstimmung mit der der Schlacke von Gammelbo zeigt, wodurch aufs Neue sich bestätigt, daſs, wie in den verschiedensten Theilen der Erdrinde Mineralkörper oft genau dieselbe Mischung haben, so auch bei entlegenen metallurgischen Werkstätten, und selbst unter verschiedenartigen Umständen, nach gleichen Gesetzen gebildete Producte entstehen können. Je mehr aber die Erfahrungen über die Uebereinstimmung der bei hohen Temperaturen unter unseren Augen gebildeten Körper mit den Mineralsubstanzen, woraus der krystallinische Theil der Erdrinde besteht, erweitert werden, um so mehr dürfte es zulässig erscheinen, für die Erklärung der Entstehung dieses Theils der Erdrinde jene Erfahrungen zu Hülfe zu nehmen.

Bleigelb.

Das *Bleigelb* oder *molybdänsaure Bleioxyd* war bisher nur als ein seltener Naturkörper bekannt. Diese Mineralsubstanz kommt aber auch als Hüttenproduct vor, welches von dem natürlichen Bleigelb nicht zu unterscheiden sein würde, wenn nicht seine Umgebung die Art seines Vorkommens verriethe. Durch meinen ältesten Sohn, den Eisenhüttenbesitzer Friedrich Hausmann zu Josephshütte bei Stolberg am Harz, erhielt ich ein von ihm bei seinem Aufenthalte zu Bleiberg in Kärnthen gefundenes Stück aus einem dortigen Flammenofen, welches in einem ziegelroth gefärbten, dick- und unvollkommen schiefrigen Thonstein besteht, dessen Ober- und Absonderungsflächen mit

einem krystallinischen Ueberzuge eines Körpers bekleidet sind, der gröfste Aehnlichkeit mit dem auf der Bleiberger Erzlagerstätte brechenden Bleigelb hat. Das Stück hatte sich zufällig eine längere Zeit meinen Blicken entzogen. Als es mir vor Kurzem wieder in die Hände kam, liefs schon eine flüchtige Betrachtung es nicht bezweifeln, dafs der Ueberzug des Thonsteins aus molybdänsaurem Bleioxyd bestehe, welches denn auch eine genauere Untersuchung bestätigt hat. Die Krystalle sind dünne, quadratische und regulär-achtseitige Tafeln, denen die krystallographischen Zeichen 2 A . 4 E und 2 A . 4 B . 4 E zukommen. Die Krystalle haben eine Gröfse von 1 bis 2 Par. Linien. Die sehr vorherrschenden Flächen A sind glatt, zuweilen etwas gekrümmt; hin und wieder mit Anlagen zu treppenförmigen Vertiefungen wie bei den hohlen Kochsalzwürfeln. Die Krystallblättchen sind glänzend, von einem dem Demantartigen hinneigenden Fettglanze; durchscheinend; von strohgelber Farbe, und in allen übrigen äufseren Merkmalen mit dem natürlichen Bleigelb übereinstimmend. Sie sind von einer feinkörnigen, leicht zerreiblichen Masse umgeben, welche eine dem Oraniengelben genäherte Farbe besitzt und matt ist.

Das Verhalten der Krystalle und der sie umgebenden Masse vor dem Löthrohre ist genau so, wie bei dem natürlichen Bleigelb. Es findet ein starkes Verknistern, und auf der Kohle eine Bleireduction Statt. Ein geringer Zusatz bildet mit Phosphorsalz ein grasgrünes, durchsichtiges Glas, welches bei stärkerem Zusatze eine dunkle Farbe annimmt und undurchsichtig wird. Auch durch eine chemische Prüfung, die Herr Hofrath Wöhler mit jenem Hüttenproducte vorzunehmen die Güte hatte, ist es bestätigt, dafs dasselbe aus molybdänsaurem Bleioxyd besteht.

Bleigelb, welches zu Bleiberg den Bleiglanz zuweilen begleitet, hat ohne Zweifel die Molybdänsäure jenes Ofenbruches dargeboten, der sich auf dem Heerde des Flammenofens, welcher

dort aus Thon geschlagen wird, erzeugt zu haben, und in Risse desselben eingedrungen zu seyn scheint. Es spricht dafür, dafs das Stück, woran das Bleigelb sitzt, aus gebranntem Thon besteht. Von der Brücke (dem sogenannten Grade) oder aus dem Gewölbe des Ofens kann das Stück nicht herrühren, da zu diesen Theilen der Bleiberger Flammenöfen rother Sandstein genommen wird *).

Gaslampe für den Gebrauch in Laboratorien;
von *A. W. Hofmann*.

Die bereits sehr ausgebreitete und täglich allgemeiner werdende Anwendung des Gases, wo solches überhaupt im Gebrauch ist, als Wärmequelle in chemischen Laboratorien, veranlafste mich eine Gaslampe ausführen zu lassen, welche dazu bestimmt ist, die Operationen des Analytikers zu erleichtern.

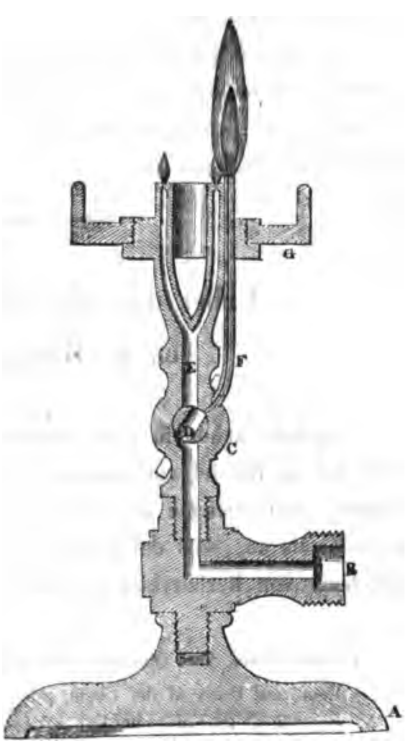
Der gewöhnlich zum Erhitzen kleiner Gefäfse, wie Kolben, Retorten und Probirröhren fast allgemein angewendete Argand'sche Brenner ist für die Zwecke des Löthrohrs nicht geeignet. Man bedarf zu diesem Ende eines einzelnen, aus ziemlich weiter cylindrischer Oeffnung ausströmenden Gasstrahls, dessen Stärke durch den Hahn regulirt wird. Eine solche einfache Gasflamme dient gleich gut zu den Oxydations- wie zu den Reductionsversuchen und zeigt die Farbenerscheinungen deutlicher wie jede andere Flamme.

Bei der gewöhnlichen Methode der qualitativen Analyse, welche die Untersuchung auf nassem Wege mit der Löthrohrprobe verbindet, müssen wir uns entweder zweier Gaslampen bedienen, von denen die eine den Argand'schen Brenner, die

*) Vergl. Karsten's metallurgische Reise. S. 228.

andere die einfache cylindrische Mündung trägt, oder man bedarf eines Lampenfufses, auf den abwechselnd der Brenner oder die Spitze aufgeschraubt werden kann. Da nun eine Vermehrung der Lampen, besonders in einem Laboratorium, in welchem mehrere Personen arbeiten, sowohl des Raums wegen, den sie wegnehmen, als auch um der Wärme willen, die sie erzeugen, nichts weniger als zweckmäfsig erscheint und da ferner das Auseinandernehmen heifser Gaslampen eine höchst widerliche Operation ist, so versuchte ich es, beide Brenner auf Einem Fufse zu vereinigen, ohne genöthigt zu seyn den Apparat in Stücke zu nehmen.

Man erreicht diesen Zweck einfach dadurch, dafs man statt eines gewöhnlichen, einen Hahn wählt, welcher gestattet, den Gasstrom beliebig nach zwei verschiedenen Mündungen zu führen. Ein Blick auf den Holzschnitt, welcher den auf die Hälfte reducirten Brenner darstellt, erläutert ohne Schwierigkeit die ganze Einrichtung.



A ist ein schwerer Fufs, in welchen das Verbindungsstück B eingeschraubt ist. Das eine Ende dieses Stückes ist mit einem in der Zeichnung nicht dargestellten Schlauch von vulcanisirtem Kautschouk versehen; auf sein anderes Ende ist der erwähnte Hahn C aufgeschraubt. Der Zapfen D ist auf die gewöhn-

liche Art durchbohrt und speist, wenn er senkrecht steht, vermittelst des Zuleitungsrohrs E den Argand'schen Brenner. In die Seite des Hahns ist eine kleine Röhre F eingefügt, deren Lumen etwa ⅛ Zoll (engl.) beträgt und welche $\frac{1}{16}$ Zoll über den oberen Rand des Argand'schen Brenners hervorragt und an dieser Stelle mit einer in der Zeichnung nicht dargestellten, kleinen Unterlage für das Löthrohr versehen ist. Steht der Zapfen D horizontal, so schliefst er das Gas von beiden Brennern ab, nimmt er aber eine mittlere Stellung ein, wie in dem Holzschnitte, so kann man das Gas willkürlich entweder aus beiden Oeffnungen zugleich, oder aus jeder besonders ausströmen lassen. Ein besonderer Vortheil dieser Vorrichtung besteht darin, dafs sich der eine Gasstrahl stets entzündet, ehe der andere erloschen ist.

Um den Apparat auch zum Erhitzen gröfserer Gefäfse anwenden zu können ist er mit einem Träger versehen, auf welchen man einen kupfernen Schornstein mit oder ohne Drahtnetz befestigen kann.

Ueber den Thee des Handels;

von *R. Warington* *).

Ich habe schon in einer früheren Abhandlung **) gezeigt, dafs der im Handel vorkommende grüne Thee in zwei Hauptsorten, den *glasirten* und den *unglasirten* Thee, zerfällt. Ich gab damals an, dafs der glasirte von den Chinesen mit einer Mischung von Berlinerblau und Gyps, wozu bisweilen noch ein

*) Lond. Chem. Soc. Quarterly Journal IV, 252.

**) Mem. and Proc. of the Chem. Soc. II, 73; Dingler's polytechn. Journal XCIII, 272 (1844).

gelber organischer Farbstoff kommt, überzogen wird, während der unglasirte nur mit einer geringen Menge Gyps bepudert ist, und dafs diese Glasur bei der als „Canton Gunpowder" vorkommenden Sorte am weitesten getrieben ist. Ich erwähnte aufserdem, wie mir kein einziges Beispiel bekannt sey, wo der grüne Thee mit Indigo gefärbt gewesen wäre. Seitdem ist mir durch den Verkehr mit Personen, die grofse Erfahrung über diesen Gegenstand besitzen, so wie durch eigne Versuche und Beobachtungen manches Andere bekannt geworden, welches den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildet.

Der erste Punkt, der hier in Betracht kommt, ist die Frage über den von den Chinesen zum Färben des grünen Thees angewandten Farbstoff, indem von verschiedenen Seiten Zweifel dagegen erhoben worden sind, dafs derselbe Berlinerblau sey. Bruce *) sagt hierüber folgendes: „Die Chinesen nennen den ersteren (Indigo) *Youngtin*, den letzteren (schwefelsauren Kalk) *Acco.*" Hiergegen kann ich die Ansicht des Hrn. J. Reeves anführen, dessen Kenntnisse und Erfahrungen ihn zu dem competentesten Richter in dieser Sache machen. Derselbe glaubt, dafs der Indigo niemals zum Färben des Thees verwandt werde, und dafs der Ausdruck Youngtin, wie ihn Bruce braucht, eigentlich Yong-teen, fremdes Blau, heifsen müsse, indem die Chinesen dem Berlinerblau im Gegensatze zu Too-teen, einheimisches Blau oder Indigo, diesen Namen geben. Die Irrigkeit von Bruce's Angabe scheint mir hierdurch hinlänglich erwiesen zu seyn.

Ein anderer über diesen Punkt ausgesprochener Zweifel findet sich in R. Fortune's unterhaltendem Werke **) über China, da wo er über die zum Färben der für die auswärtigen Märkte bestimmten grünen Theesorten des Nordens gebrauchten

*) Report on the Manufacture of Teas etc. Aug. 16. 1849.

**) Three Years Wanderings in the Northern Provinces of China.

Stoffe spricht. Er sagt S. 201 : „Es giebt einen aus Isatis indigotica gewonnenen organischen Farbstoff, den man unter dem Namen Tein-ching in den nördlichen Districten vielfach anwendet, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs dieses die dazu gebrauchte Substanz ist"; ferner S. 307 : „Ich bin stark geneigt zu glauben, dafs dieses (Tein-ching) die zum Färben des im nördlichen China fabricirten und für die englischen und amerikanischen Märkte bestimmten Thees gebräuchliche Farbe ist." Ich halte diese Frage gegenwärtig für vollkommen erledigt, seitdem die experimentellen Beweise, welche ich für die Ansicht, dafs der Farbstoff ein helleres oder dunkleres Berlinerblau sey, aufgeführt hatte, neuerdings durch directe Untersuchung bestätigt worden sind. Herr Fortune hat nämlich Proben dieser Farbstoffe aus dem nördlichen China für die Industrieausstellung eingeschickt, welche sich ihrem Ansehen nach sogleich als Fasergyps (gebrannt), Curcumawurzel und Berlinerblau erkennen lassen. Das letztere hat eine helle blasse Farbe, die höchst wahrscheinlich von einer Beimischung von Thonerde oder Porcellanthon herrührt. Hieraus erklärt sich auch die Anwesenheit der früher von mir gefundenen Thonerde und Kieselerde, welche damals einer möglichen Weise stattgehabten Beimischung von Kaolin oder Agalmatolith zugeschrieben wurde.

Herr J. R. Reeves sagt in einem Briefe an Herrn Thompson vom 1. Juli 1844, in dem er sich über die von mir gefundenen Resultate ausspricht : „Hrn. Warington's Versuche haben denselben ganz zu der richtigen Ansicht über die angewandten Stoffe geführt, welche mir als Berlinerblau, Fasergyps und Curcuma bekannt sind, indem er das zweite als schwefelsauren Kalk bezeichnet und das letzte als eine gelbe, oder orangefarbene vegetabilische Substanz angiebt, ohne dieselbe näher zu benennen. Ich bin ganz sicher, dafs das Färben keine absichtliche Verfälschung ist. Man thut es blofs, um einem capriciösen Geschmack der fremden Käufer zu genügen,

die den Werth eines Artikels, welcher zur Bereitung eines Getränks dient, mit dem Auge anstatt des Gaumens schätzen. Sie wissen wohl, wie unbeliebt das gelbliche Aussehen des ungefärbten grünen Thees, selbst jetzt noch, bei den Londoner Kaufleuten ist. Die Amerikaner trieben vor wenigen Jahren diese Abneigung selbst noch weiter, als die Engländer, und daher hatte der chinesische Kaufmann, um seinen Thee los zu werden, kaum eine andere Wahl, als demselben ein Aussehen zu geben, welches ihrer Liebhaberei entsprach. Die geringe Menge des angewandten Farbstoffs schliefst die Idee einer des Nutzens halber vorgenommenen Verfälschung gänzlich aus.“ Herr Reeves giebt ferner an, „dafs zu den Zeiten der East India Company Gyps und Berlinerblau bisweilen zur Färbung des Hyson-Thees gebraucht wurden; Tien Hing brauchte den ersteren für seinen blassen, hellen Hyson und Lum Hing das letztere für sein dunkeles, glänzendes Blatt, beides nur in kleinen Quantitäten, die gerade hinreichten, um ein gleichförmiges Ansehen hervorzubringen.“

In Bezug auf den Gyps bleibt es immer noch eine Frage, ob er als gebrannter Gyps nicht zur Absorption der letzten Mengen von Wasser aus dem Thee gebraucht werde, damit dieser auf der Seereise dem Einflusse der Feuchtigkeit besser widerstehen könne. Ich erhielt seit meiner letzten Mittheilung durch die Güte des Dr. Royle eine Probe von grünem Thee aus dem Kemaon-District im Himalaya, der frei von jedem Ueberzug ist. Dasselbe ist bei den Theesorten von Java der Fall, von denen ich einige zu untersuchen Gelegenheit hatte; sie sind sowohl von Ansehen, als nach ihrem sonstigen Verhalten aufserordentlich rein und unverfälscht.

Schwarzer und grüner Thee. Obgleich viele Botaniker die Bereitung des grünen und schwarzen Thees aus Blättern verschiedener Pflanzen, der Thea viridis und der Thea Bohea, eifrig vertheidigt haben, so scheint doch jetzt ziemlich allgemein

von allen Parteien zugegeben zu werden, dafs beide Arten ohne Unterschied von den nämlichen Blättersorten derselben Pflanzenspecies gemacht werden können und gemacht werden. Ebenso ist es jedermann bekannt, dafs die Aufgüsse dieser Theesorten bestimmte Unterschiede der Farbe und des Geruchs besitzen, und dafs die Wirkungen des grünen Thees auf manche Constitutionen, bei denen er Aufregung, Schlaflosigkeit etc. hervorruft, sich sehr scharf von denen des schwarzen Thees unterscheiden. Ihre characteristischen physikalischen Unterschiede sind zu wohl bekannt, als dafs sie hier erläutert zu werden brauchten, allein sie haben aufserdem auch besondere chemische Eigenthümlichkeiten, welche die Chemiker immer der Einwirkung einer hohen Temperatur bei der Bereitung des Thees zuschrieben, und auf diese werden wir sogleich Gelegenheit haben, näher einzugehen.

Es entsteht nun zunächst die Frage, wie diese eigenthümlichen Unterschiede entstehen, und welchem Einflusse man sie zuschreiben soll. Ich hatte mir aus Beobachtungen, die ich bei dem Gange der Arbeiten des Instituts, an welchem ich wirke, in anderen Richtungen anzustellen Gelegenheit hatte, eigene Schlüsse über diesen Gegenstand gebildet. Ich beziehe mich hier auf das Trocknen der Arzneipflanzen, die zum gröfsten Theile stickstoffreiche Verbindungen enthalten, wie Atropa belladonna, Hyoscyamus niger, Conium maculatum und andere. Diese Pflanzen, die uns von den Pflanzern oder Sammlern in Bündeln zusammengepackt vom Lande gebracht werden, erhalten, wenn sie frisch und kühl gehalten sind, durch das Trocknen eine helle, grüne Farbe. Bleiben sie aber auf ihrem Transporte liegen, oder werden sie zu lange aufbewahrt, so erhitzen sie sich durch eine Art freiwilliger Gährung, und wenn man sie auflockert und auseinanderbreitet, so entwickeln sie Dämpfe und besitzen eine für die Hand fühlbare Wärme. Werden solche Pflanzen dann getrocknet, so findet man, dafs alle grüne Farbe

zerstört ist, und dafs sie rothbraun oder schwärzlichbraun geworden sind. Ich hatte bemerkt, dafs sich ein sorgfältig zur Trockne verdampfter klarer Aufgufs solcher Blätter nicht ganz wieder in Wasser löste, sondern eine Quantität eines braunen, oxydirten Extractivstoffes zurückliefs, welchen einige Chemiker mit dem Namen Apothen bezeichnet haben. Ein ähnliches Resultat erhält man bei dem Abdampfen einer Infusion des schwarzen Thees. Derselbe Vorgang findet sich bei vielen Pflanzen wiederholt, wenn ihre Infusionen dem oxydirenden Einflusse der atmosphärischen Luft überlassen werden: ihre Oberfläche färbt sich dunkel und diese Färbung verbreitet sich allmälig durch die ganze Lösung, welche nach dem Verdampfen denselben in Wasser unlöslichen oxydirten Extractivstoff zurückläfst. Ich hatte ferner gefunden, dafs grüner Thee, wenn er durchfeuchtet und an der Luft wieder getrocknet wurde, eine fast so dunkle Färbung, wie der gewöhnliche schwarze Thee annahm. Diese Beobachtungen führten mich zu der Ansicht, dafs das eigenthümliche Verhalten und die chemischen Verschiedenheiten, welche den schwarzen Thee von dem grünen unterscheiden, einer mit Oxydation verbundenen Erhitzung oder Gährung bei Berührung mit der Luft zugeschrieben werden müfsten, und nicht dem Einflusse einer bei dem Trocknen angewandten höheren Temperatur, wie man allgemein angenommen hatte. Diese Ansicht wurde durch die Versicherung von Personen zum Theile unterstützt, welche die chinesische Fabrication kennen zu lernen Gelegenheit hatten, dafs die Blätter für den schwarzen Thee vor dem Rösten immer eine Zeit lang in Masse der Luft ausgesetzt würden. Ball hat in seinem schätzbaren Werke über die Theebereitung in China *) den ganzen Gang dieser interessanten Processe im Detail beschrieben, wobei er die von mir gehegte Ansicht vollkommen

*) An Account of the Cultivation and Manufacture of Tea in China, by Saml. Ball, Esq.

bekräftigt. Ich gebe im Folgenden eine kurze Uebersicht dieser Processe. Einige der in Ball's Werk enthaltenen Thatsachen sind, wie ich glaube, auch von Jacobson*) in Batavia 1844 in holländischer Sprache publicirt worden. Ball sagt in seiner Vorrede: „Aus den Daten, auf welche gelegentlich Bezug genommen wird, wird man sehen, dafs die Thatsachen und der gröfste Theil des Materials dieses Werkes schon vor dreifsig Jahren festgestellt und gesammelt wurden.“ — Ferner: „Diese Thatsachen und noch weiteres Material wurden aus Unterredungen mit Pflanzern und Arbeitern aus den Theedistrikten, aus schriftlichen, von Chinesen beigebrachten Documenten, aus sorgfältig aufgesuchten chinesischen Werken, und durch Correspondenz mit einem lange in der Provinz Fokim ansässigen spanischen Missionär, gesammelt. Sie wurden alle schon vor mehr als zwanzig Jahren in ihre gegenwärtige Form gebracht und während meines Aufenthalts in China einigen Freunden vorgelesen .... Sie erhielten indessen diese Form nicht mit der Aussicht auf baldige Publication ..... Ihre Anordnung beruhte auf der zweckmäfsigsten Art, die Uebersicht und den Zusammenhang der gesammelten Einzelnheiten zu erhalten.“ — „Ich fand indessen erst im Jahr 1844, als ich Jacobson's Handbuch der Theecultur auf Java erhielt, meine eigenen Ansichten so weit bestätigt, und meine Erfahrungen umfassend genug, dafs ich mich zum Abschlusse meiner Arbeiten berechtigt fühlte.“

Die der Bereitung des schwarzen Thees eigenthümlichen Processe werden Leang-Ching, To-Ching und Oc-Ching genannt, und bestehen alle in einer sorgfältigen Ueberwachung und Regulirung des Vorgangs der freiwilligen Erhitzung oder langsamen Gährung der Blätter, bis diese eine gewisse Art von Geruch entwickeln. Die Blätter werden dann mürbe und weich,

*) Handboek v. d. Kult. en Fabrik v. Thee.

und man sagt, dafs sie welken und schwitzen. Zu der richtigen Ausführung dieser Operationen wird die gröfste Sorgfalt, Geschicklichkeit und Erfahrung erfordert. Sobald der erwartete Punkt erreicht ist, werden die Blätter auf das Kuo, oder die Röstpfanne gebracht. Nachdem sie geröstet und einigemal gerollt sind, werden sie getrocknet. Das Trocknen geschieht in dem Pgey-long, einem Cylinder aus Korbgeflecht, der an beiden Enden offen und auswendig mit Papier überzogen ist; er ist etwa 2½ Fufs hoch und sein Durchmesser beträgt in der Mitte 1½, sonst 1¼ Fufs. Dieser Cylinder wird um und über ein kleines Kohlenfeuer gestellt; etwa 14 Zoll über dem Feuer sind Querhölzer darin angebracht, welche dazu bestimmt sind, ein offenes Sieb, auf dem der Thee ausgebreitet ist, zu tragen. In der Mitte des Siebes befreit man eine Stelle von etwa anderthalb Zoll im Durchmesser mit der Hand von dem daraufliegenden Thee, so dafs der aufsteigende Luftstrom und die Verbrennungsproducte durch und über den Thee auf dem Siebe gelangen können. Die obere Oeffnung des Cylinders wird mit einem runden, flachen Deckel von Bambus zum Theile bedeckt, und diese Vorrichtung dient wahrscheinlich dazu, den Luftzug zu reguliren, die Blätter vor dem Zutritt der kalten Luft zu schützen und zugleich den Wasserdämpfen und den Verbrennungsproducten einen hinreichenden Abzug zu gewähren. Zu Anfang dieser Operation sind die feuchten Blätter immer noch grün und bewahren ihre Pflanzenform. Nachdem sie eine halbe Stunde in dem Trockenraume waren, werden sie gewendet, und eine weitere halbe Stunde der Einwirkung der Hitze überlassen; dann nimmt man sie heraus, reibt und dreht sie, siebt dann die hierbei entstehenden kleinen Abfälle ab und bringt die Blätter abermals auf das Trockensieb. Dieses Absieben ist nothwendig, um den staubförmigen Thee, oder Schmutz, zu entfernen, der sonst durch die Maschen des Siebes auf das Feuer fallen könnte und durch die bei seiner Verbrennung entstehenden Producte

das Aroma des Thees verderben würde. Die Blätter haben nun angefangen sich schwarz zu färben und das Feuer wird jetzt vermindert, oder mit Asche getödtet. Die Operation des Rollens, Drehens und Siebens wird, bis sie ganz schwarz und vollkommen trocken und kraus geworden sind, noch einigemal wiederholt, und die Blätter werden dann ausgesucht, gesichtet und in grofsen Quantitäten etwa zwei Stunden lang über einem sehr langsamen Feuer stehen gelassen, wobei der Cylinder geschlossen ist.

Dafs hierbei die schwarze Farbe nicht von der Wirkung des Feuers herrühre, unterliegt keinem Zweifel, denn in solchen, von Ball aufgeführten Fällen, wo die Blätter blofs an der Sonne getrocknet wurden, erhält man dieselbe Farbe. Auf der andern Seite wird ein grüner Thee gewonnen, wenn die Blätter, ohne vorher den Procefs der Gährung oder des Welkens durchgemacht zu haben, zuerst geröstet und dann in dem Poey-long getrocknet werden.

Für die Bereitung des grünen Thees werden die frisch gepflückten Blätter ohne Verzug sogleich in dem Kuo bei hoher Temperatur geröstet; abwechselnd werden sie gerollt und die Röstung wird bisweilen durch Umschwingen unterstützt, um die Feuchtigkeit wegzubringen; immer werden die Blätter in starker Bewegung erhalten, bis sie vollständig getrocknet sind.

Nach dieser Darstellung scheinen die Verschiedenheiten in der Bereitungsart des schwarzen und des grünen Thees eine vollkommen ausreichende Erklärung für alle vorher erwähnten Unterschiede des physikalischen und chemischen Verhaltens derselben zu gewähren.

Verfälschungen des Thees. Seit der Zeit, wo ich meine frühere Abhandlung schrieb, wurden mir verschiedene Theesorten bekannt, welche als verfälschte zu betrachten sind. Der erste unter diesen Fällen betraf eine Verunreinigung, welche in England in ziemlich ausgedehntem Mafsstabe betrieben

wurde, und die den Zweck hatte, einem importirten schwarzen Thee das Aussehen eines grünen zu geben. Als Grundlage diente ein schwarzer, „Scented Caper" genannter Thee, von kleiner Form und eng gerollt, etwa von der Gröfse des kleinen „Gunpowder", unter welchem Namen er nach seiner Färbung auch verkauft wurde. Der Unterschied in dem Preise dieser beiden Sorten beträgt etwa einen Schilling auf das Pfund, ein hinreichend grofser Nutzen, um zum Betruge zu verleiten. Diese Fabrication wurde, so viel ich weifs, in Manchester betrieben und so geheim als möglich gehalten; nur mit grofser Mühe gelang es einigen meiner Freunde, zwei verschiedene Proben für mich zu erhalten, von denen man sicher seyn konnte, dafs sie aus dieser Fabrik hervorgegangen waren. Es scheint, dafs dieser Thee mit ächtem vermischt wurde, um diejenigen, die ihn versuchten, leichter zu täuschen. Die Art, wie die Verfälschung bewerkstelligt wurde, kann ich nicht angeben, allein es scheint aus der Leichtigkeit, mit der man in den Proben, die mir zukamen, Kupfer nachweisen konnte, hervorzugehen, dafs ein Präparat dieses Metalls angewandt worden seyn mufste; übrigens glaube ich, dafs diese Verfälschung jetzt aufgehört hat.

Eine andere Verfälschung der handgreiflichsten Art wurde mir durch zwei Proben, eine schwarze und eine grüne, bekannt, welche mir kürzlich ein Kaufmann zur Untersuchung übergab, deren Resultate mir derselbe zu veröffentlichen erlaubte. Der schwarze Thee war als „Scented Caper", der grüne als „Gunpowder" bezeichnet, und sie werden, wie ich höre, in kleinen, catty packages genannten Kisten eingeführt. Diese beiden Sorten besitzen ein merkwürdiges Aeufsere; sie sind scheinbar aufserordentlich dicht gerollt und sehr schwer, wovon die Ursachen sogleich gezeigt werden sollen. Sie besitzen einen sehr angenehmen Geruch. Der schwarze Thee hat die Form von dichten Körnern, wie Schrot von verschiedener Gröfse, er ist von sehr schwarzer Farbe und besitzt einen schönen, glänzenden

Schimmer. Der grüne Thee ist ebenfalls körnig und dicht und hat ein helles, blafsbläuliches Ansehen, mit einem Stich ins Grüne; er ist so stark glasirt und überzogen, dafs der Ueberzug in Wolken von Staub aufsteigt, wenn man den Thee schüttelt, oder aus einem Gefäfs in ein anderes schüttet; er bedeckt selbst die Wände der Gefäfse, oder das Papier, auf dem der Thee gelegen hat. Bei der Untersuchung dieser Proben, die ich in der Weise, wie sie in meiner früheren Abhandlung beschrieben ist, vornahm, überraschte mich die Hartnäckigkeit, mit welcher der Ueberzug an der Oberfläche anklebte, und die ich in keinem früheren Falle so stark gefunden hatte. Es gelang mir erst, nachdem ich den Thee eine Zeit lang in Wasser eingeweicht hatte, den gröfsten Theil des Ueberzugs zu entfernen. Die Glasur des Thees bestand aus einem blassen Berlinerblau, einer gelben Pflanzenfarbe, die wir bereits als Curcuma kennen, und zum grofsen Theil aus schwefelsaurem Kalk. Der Ueberzug des schwarzen Thees war vollkommen schwarz und bestand aus erdigem Graphit oder Wasserblei. Während des längerdauernden Einweichens war es auffallend, dafs bei den einzelnen Körnern nie das Bestreben sich aufzurollen und auszudehnen hervortrat. Die eine der beiden Proben, die des schwarzen Thees, wurde defshalb mit heifsem Wasser behandelt, allein auch hier liefs sich nichts, was einem Blatte angehörte, erkennen. Die Körner vergröfserten sich sehr wenig und verloren ihren Zusammenhang in der Art, dafs sich eine grofse Menge von Sand und Schmutz absetzte, der durch Decantiren für sich gesammelt wurde; seine Menge betrug 1,5 Grains auf 10 Grains der Probe, oder 15 pC. Da hiervon übrigens nothwendig viele leichtere Theile bei dem Decantiren verloren gegangen seyn mufsten, so wurde eine Portion abgewogen und sorgfältig verbrannt, bis die Asche vollkommen weifs und alle Kohle entfernt war. Das Gewicht der Asche betrug 37,5 pC. Auch bei dem Verbrennen wurde weder eine Aus-

dehnung, noch ein Aufrollen der Blätter beobachtet, wie es sonst bei der Anwendung von Hitze auf den echten Thee gewöhnlich ist; es wurde in der That klar, dafs gar keine Blätter da waren, die sich hätten entrollen können, indem eigentlicher Thee blofs als Staub in den Körnern vorhanden war. Die nächste Frage war nun, durch welches Bindemittel diese Materialien zusammengehalten wurden, und auch diese wurde leicht gelöst; die Untersuchung der bei dem ersten Einweichen erhaltenen Infusion ergab nämlich einen reichen Gehalt derselben an Gummi.

Der grüne Thee verhielt sich genau so, wie der schwarze, er gab auf 10 Grains der Probe 4,55 Grains Asche und Sand, oder 45,5 pC. Eine Probe von echtem Java Gunpowder gab 5 pC. Asche, so dafs also die Probe des grünen Thees 40,5 pC. Schmutz und Sand mehr enthielt als das Gewicht der Asche des reinen Thees betragen hätte.

Wir hätten demnach in den untersuchten Proben eine Mischung von Theestaub mit Schmutz und Sand, die mit einer wahrscheinlich aus Reismehl fabricirten gummiartigen Materie zu einer Masse vereinigt und dann in Körner von der geeigneten Gröfse geformt wurden. Zuletzt wurden sie getrocknet, und je nach Bedürfnifs entweder mit Wasserblei zu schwarzem, oder mit Berlinerblau, Gyps und Curcuma zu grünem Thee gemacht.

Aufser den bis jetzt aufgeführten Sorten erhielt ich durch einen Freund eine andere Probe eines grünen Thees, der sich von den vorigen wesentlich unterscheidet. Er ist nämlich besser fabricirt, oder vielmehr, man wird leichter dadurch getäuscht, indem er einen unglasirten Thee nachahmt. Er ist von gelblich grüner Farbe, aromatisch und körnig, wie die vorigen Proben, und nur wenig bepudert; er gab 34 pC. Asche, Sand und Schmutz.

Ich habe in Erfahrung gebracht, dafs von diesen verfälschten Theesorten, deren Einführung von ganz neuem

Ursprung ist, in den letzten anderthalb Jahren etwa 750,000 Pfund in England importirt wurden. Man hat, so viel ich weifs, sogar den Versuch gemacht, dieselben als Fabrikwaare, und nicht als Thee, zu decIariren, und diesen Titel verdienen sie in der That, obwohl es klar ist, dafs sie den Consumenten als ächter Thee verkauft werden würden, wobei dann der Staat um seinen Zoll betrogen wäre. Immerhin wäre zu fürchten, dafs sie anderswo einen Markt finden könnten. Die Chinesen scheinen diese Sorten nicht anders, als den ächten Thee zu verkaufen, und sind so klug, dieselben als „Lie teas" (Lügenthee) zu bezeichnen; wenn sie mit anderem Thee von geringeren Sorten vermischt sind, so giebt der chinesische Kaufmann das Verhältnifs des dem ächten Blatte beigemischten Lie tea dabei an. Man hat diese Fabrication offenbar aufgebracht, um zu dem Preise des englischen Kaufmanns liefern zu können. In den erwähnten Fällen war der schwarze Thee von den Chinesen als Lie Flower Caper, der grüne als Lie Gunpowder verkauft worden. Der mittlere Preis beträgt acht Pence bis zu einem Schilling das Pfund. Die Zwischenhändler haben für diese Theesorten und die damit angefertigten Mischungen den Ausdruck „Gum and dust" eingeführt, eine Bezeichnung, die mir anfangs, wegen der Geschwindigkeit, mit welcher die beiden ersten Worte zusammen ausgesprochen werden, fast unverständlich war.

Ich füge zum Schlufs die bei sorgfältiger Einäscherung verschiedener Theesorten erhaltenen Resultate bei, da sie interessante Vergleiche darbieten, nnd zur Erläuterung dienen können, in wie weit die falschen Theesorten zur Vermischung mit ächten gebraucht werden.

Gunpowder aus Java, enthielt	5,0	pC.	Asche
Gunpowder der East India Company, enthielt	5,0	„	„
Kemaon Hyson, enthielt	6,5	„	„
Assam Hyson, enthielt	6,0	„	„
Lie Gunpowder Nr. 1, enthielt	45,5	„	„

Lie Gunpowder Nr. 2, enthielt	34,0	pC. Asche
Scented Caper, enthielt	5,5	„ „
Lie Flower Caper, enthielt	37,5	„ „
Mischungen mit Sorten v. Lie tea Nr. 1, enthielt	22,5	„ „
„ „ „ „ „ „ „ 2 „	11,0	„ „

Fernere Versuche über das Vorkommen des Amygdalins;

von *Wilhelm Wicke.*

Es folgen hier noch einige Ergänzungen zu den in Bd. LXXIX, S. 79 mitgetheilten Notizen über das Vorkommen des Amygdalins. Die damaligen Untersuchungen wurden an Pflanzentheilen vorgenommen, die in der üppigsten Vegetation begriffen waren; es interessirte mich, zu wissen, ob das Amygdalin erst durch den Vegetationsprocefs gebildet oder vielleicht die Rolle eines Reservestoffs spielend, schon im Herbste abgelagert werde. Es wurden zu dem Ende die Knospen und auch die Rinden derjenigen Gewächse, die unten namhaft gemacht sind, der Destillation unterworfen und das Destillat auf Blausäure geprüft. Es hat sich ergeben, dafs das Amygdalin in den Knospen wie in den Rinden schon zur Herbstzeit abgelagert wird, analog dem Stärkemehl, mit dem es noch die Eigenthümlichkeit theilt, dafs es während der Wachsthumsperiode abnimmt. Es hat ganz den Anschein, dafs das Amygdalin bei den Amygdaleen und Pomaceen an der Zellenbildung sich betheiligt, eine Vermuthung, die auch darin, dafs das Amygdalin in den Fruchtkernen der genannten beiden Pflanzengruppen sich angehäuft findet, einen Stützpunkt hat. Wenn ich die geringe Menge der Knospen, die ich zu meinen jetzigen Untersuchungen verwenden konnte, mit der viel gröfseren Menge der jungen

Triebe, worauf meine früheren Mittheilungen sich bezogen, vergleiche und die Mengen der in beiden Fällen in den Destillaten enthaltenen Blausäure gegen einander abschätze, so kann mich das in der ausgesprochenen Vermuthung nur bestärken. (Diese letzten Versuche wurden im Monat December angestellt.)

I. Pomaceen.

Sorbus aucuparia.

Wenn man die Rinde abschält oder die Knospen zerquetscht, so nimmt man schon einen ziemlich starken Geruch nach Blausäure wahr. Das Destillat der Knospen enthielt Tröpfchen von Bittermandelöl. Sowohl das Destillat der Knospen als auch das der Rinde gab einen starken Niederschlag von Berlinerblau.

Sorbus hybrida.

Die frische Rinde entwickelt den Geruch nach Blausäure nicht. Das Destillat derselben gab bei längerem Stehen einen Niederschlag von Berlinerblau. Die Flüssigkeit zeigte anfangs nur eine blaue Färbung. Die Knospen entwickelten beim Zerquetschen den Blausäuregeruch und das Destillat färbte sich bei der Reaction auf Berlinerblau viel stärker, als das der Rinde.

Amelanchier vulgaris.

Es wurden nur wenige Knospen genommen. Schon beim Zerquetschen derselben nahm ich den Geruch nach Blausäure wahr. Das Destillat roch ziemlich stark nach Blausäure. Tropfen von Bittermandelöl waren nicht wahrzunehmen. Die Reaction auf Berlinerblau gab einen starken Niederschlag. In dem Destillate der Rinde konnte die Blausäure nicht durch den Geruch entdeckt werden. Ich erhielt aber gleichfalls in demselben einen, wenn auch nur schwachen Niederschlag von Berlinerblau. Die Knospen haben ganz den Geschmack nach bittern Mandeln.

Cotoneaster vulgaris.

Schon beim Abschälen roch die Rinde nach Blausäure. Das Destillat hatte einen starken Geruch nach Blausäure und gab einen fast ebenso starken Niederschlag von Berlinerblau als das von Prunus Padus. Kleine Tröpfchen Oels waren ebenfalls übergegangen. Die Knospen, die sehr verkümmert waren und durch den Frost gelitten zu haben schienen, gaben ein Destillat, worin keine Blausäure nachzuweisen war.

II. Amygdaleen.

Prunus Mahaleb.

Die Knospen gaben kein blausäurehaltiges Destillat.

Prunus Padus.

Das Destillat sowohl der Rinde, als der Knospen hatte den stärksten Geruch nach Blausäure. Es enthielt in beiden Fällen eine viel gröfsere Menge ätherischen Oels, als ich es bei meiner ersten Untersuchung bemerkt hatte.

Ueber die künstliche Darstellung von krystallisirtem wolframsaurem Kalk;

von *N. S. Manrofs.*

Der wolframsaure Kalk, welcher als Mineral so schön krystallisirt vorkommt und in dieser Form unter dem Namen Scheelit oder Tungstein bekannt ist, wird bei der künstlichen Darstellung, durch wechselseitige Zersetzung einer Auflösung von wolframsaurem Alkali mit einem Kalksalz, nur in Form eines weifsen Pulvers erhalten. Ich habe gefunden, dafs man ihn in mefsbaren Krystallen erhalten kann, wenn man die beiden

Salze nicht in Wasserlösung, sondern im geschmolzenen Zustande bei hoher Temperatur sich wechselseitig zersetzen läfst, — eine Methode der Krystallisation von Verbindungen, die ich auch auf andere Körper, namentlich solche, die als Mineralien krystallisirt vorkommen, mit Erfolg anzuwenden begonnen habe *).

Um den wolframsauren Kalk krystallisirt zu erhalten, schmilzt man wasserfreies wolframsaures Natron in einem hessischen Tiegel mit einem Ueberschufs von reinem Chlorcalcium bei mäfsiger Glühhitze zusammen und laugt nach dem Erkalten die Masse mit Wasser aus. Das Salz bleibt dann als ein schweres, sehr krystallinisches, stark schimmerndes Pulver zurück, in welchem sich schon vermittelst der einfachen Loupe die einzelnen Krystalle unterscheiden lassen. Bei Anwendung von Pfunden der Materialien würde es gewifs gelingen, so grofse Krystalle zu erhalten, dafs sie mit blofsen Augen ihrer Form nach bestimmt werden könnten.

Schon bei 45facher Vergröfserung sieht man, dafs dieses Krystallpulver aus klaren, sehr glänzenden und scharfen Krystallen besteht, von denen viele als reine Quadratoctaëder, die meisten aber als vielflächige Combinationen zu erkennen sind. Einige der ersteren waren grofs genug, um vermittelst des Reflectionsgoniometers gemessen werden zu können. Ich fand den Grundkantenwinkel des Octaëders = 130° 20′ 30″, also übereinstimmend mit dem entsprechenden Winkel der als Mineral vorkommenden Verbindung.

Das spec. Gewicht dieses künstlich dargestellten Tungsteins fand ich = 6,0759. Das des natürlichen wird zu 5,9 bis 6,2 angegeben.

---

*) Ich mufs bemerken, dafs Hr. Manrofs auf diese Methode gekommen war, noch ehe er von den in derselben Richtung angestellten, sehr interessanten Versuchen von Ebelmen Kenntnifs hatte.

W.

Bei dieser Uebereinstimmung in Form und Dichtigkeit war eine Analyse kaum noch erforderlich. Indessen habe ich auch diese gemacht, und zwar durch Glühen des fein geriebenen Salzes mit kohlensaurem Natron, da es sich gezeigt hatte, dafs Säuren zwar gelbe Wolframsäure daraus abscheiden, dasselbe jedoch nur unvollständig zersetzen.

0,7275 Grm. Salz gaben 0,1425 Kalkerde, also 19,58 pC. Das Fehlende als Wolframsäure genommen beträgt demnach 80,42 pC. Die theoretische Zusammensetzung ist:

CaO	19,45
WO^3	80,55.

Ueber das Populin;

von *R. Piria.*

(Briefliche Mittheilung.)

Braconnot entdeckte bekanntlich 1830 in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel, Populus tremula, einen krystallisirten Körper, den er *Populin* nannte, und der mit dem Salicin, welches sich in der nämlichen Pflanze findet, viele Analogieen darbietet. In der That wird das Populin, wie Braconnot angiebt, durch die Säuren verharzt, und verwandelt sich bei der Behandlung mit kochender Salpetersäure in Kohlenstickstoffsäure. Ich fand bei der Untersuchung des Populins, dafs es unter der Einwirkung eines Gemisches von doppelt-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure Salicylwasserstoff in grofser Menge giebt, und dafs es sich bei der Behandlung mit Säuren in Saliretin, Benzoësäure und Traubenzucker zerlegt. Synaptase hat gar keine Wirkung darauf. Diese Resultate bestimmten mich, das Populin als aus den Atomen des Saligenins, der Benzoësäure

und des Traubenzuckers bestehend zu betrachten, eine Anschauungsweise, welche seine Reactionen befriedigend erklärt, da das Saligenin mit Säuren Saliretin, und mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure Salicylwasserstoff giebt. Diese Hypothese wird aufserdem durch die Analyse des Populins unterstützt, welche die Formel $C_{40} H_{22} O_{16} = C_{14} H_6 O_4 + C_{14} H_8 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12} - H_4 O_4$ gab. Das Populin enthält aufserdem 4 Atome Wasser, die es bei 100° verliert; die Formel des Hydrates ist $C_{40} H_{22} O_{16} + 4$ aq.

Ich versuchte zunächst, aus dem Populin durch Entziehung der Benzoësäure Salicin darzustellen. Der Versuch gelang über alle Erwartung leicht und gut; es genügte, das Populin mit Barytwasser zu kochen und den Ueberschufs der Basis mit Kohlensäure zu entfernen, um in wenigen Minuten eine vollkommen farblose Lösung zu erhalten, die nur benzoësauren Baryt und Salicin enthielt. Das letztere besafs ganz die elementare Zusammensetzung und genau das Verhalten des gewöhnlichen Salicins.

Ich hoffe nun auch, das Populin durch Behandlung des Salicins mit Benzoylchlorür künstlich darstellen zu können, was ich bereits versucht hätte, wenn mir nicht in der Schwierigkeit der Bereitung des Benzoylchlorürs ein unerwartetes Hindernifs in den Weg gekommen wäre. Ich leite nun schon seit etwa vierzehn Tagen trocknes Chlorgas durch gereinigtes Bittermandelöl, allein die Reaction scheint immer noch nicht am Ende zu seyn; wenigstens entwickt sich unter dem Einflufs des Sonnenlichts fortwährend Salzsäure.

Wir kennen also nun hierdurch eine neue Quelle der Benzoësäure im Pflanzenreich, welche gewifs nicht die einzige ist, und welche uns einen Weg zur Erklärung des Ursprungs der Hippursäure in dem Harne der Pflanzenfresser eröffnet.

In der Kälte scheint die verdünnte Salpetersäure nicht auf das Populin einzuwirken. Bringt man indessen diesen Körper

mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht in Berührung, so wird derselbe gelöst, und nach einigen Augenblicken scheidet sich eine krystallinische Substanz in der Form von sehr kurzen, in Gruppen vereinigten Nadeln ab, welche eine Verbindung der Atome der drei bereits bekannten Substanzen, der Benzoësäure, des Salicylwasserstoffs und des Zuckers zu seyn scheint. Man könnte diesen Körper, aus Gründen, welche sich leicht ergeben, Benzohelicin nennen, und er würde folgende Formel haben: $C_{14} H_6 O_4 + C_{14} H_6 O_4 + C_{12} H_{12} O_{12} - H_4 O_4 = C_{40} H_{20} O_{16}$; ich habe ihn übrigens bis jetzt noch nicht analysirt.

Ueber den Milchsäureäther und die Constitution der Gerbsäure;

von *A. Strecker*.

(Briefliche Mittheilung.)

Man hat bekanntlich früher vergeblich versucht, den Aether der Milchsäure darzustellen, denn die Unrichtigkeit der Angaben von Lepage (welche durch keine analytischen Data unterstützt sind); dafs diese zusammengesetzte Aetherart durch Destillation von Schwefelsäure, Alkohol und Milchsäure erhalten werde, hat schon Hr. Brunner in Ihrem Laboratorium nachgewiesen. Es ist diefs jetzt leicht erklärlich, da diese von mir durch Destillation von trocknem milchsaurem Kalk mit schwefelweinsaurem Kali dargestellte Verbindung bei Berührung mit Wasser mit der gröfsten Leichtigkeit in Milchsäure und Alkohol zerfällt. Es ist eine farblose, dünne Flüssigkeit von schwachem Geruch, die Chlorcalcium in grofser Menge zu einer syrupdicken Flüssigkeit löst, woraus in der Kälte farblose Krystallnadeln, eine Verbindung von Milchsäureäther mit Chlorcalcium, sich abscheiden.

Durch gelindes Erhitzen erhält man hieraus reinen Milchsäureäther, der neutral reagirt, mit Wasser (oder Chlorcalciumlösung) sich in jedem Verhältnifs mischt, aber dabei *sogleich* eine saure Reaction annimmt. Ich habe die aus dem Aether wieder frei gewordene Säure an Kalk gebunden, und durch die Analyse die Zusammensetzung des Kalksalzes $CaO . C_6 H_5 O_5 + 5 HO$ gefunden. Es war also wieder gewöhnliche Milchsäure entstanden. Die Formel der Chlorcalciumverbindung ist meinen Verbrennungen, Chlor- und Calciumbestimmungen zufolge :
$C_{20} H_{20} O_{12} + Ca Cl = 2 (C_4 H_5 O . C_6 H_5 O_5) + Ca Cl.$

Es ist schon lange bekannt, dafs viele Aetherarten Chlorcalcium in grofser Menge auflösen, aber eine krystallisirte Verbindung von Chlorcalcium mit einer zusammengesetzten Aetherart wurde nur selten dargestellt (vergl. diese Annalen V, 36).

Die Zusammensetzung dieser Verbindung spricht für die Ansicht, dafs die Milchsäure eine zweibasische Säure sey, wie sie Gerhardt schon lange ansieht, obwohl Engelhardt und Maddrell zuerst durch die Darstellung saurer milchsaurer Salze bestimmte Anhaltspunkte dafür gegeben haben. Ich habe nun ein Doppelsalz der Milchsäure, welches Kali und Kalk enthält, dargestellt, wodurch die Bibasicität dieser Säure deutlich hervortritt. Fällt man nämlich eine Lösung von milchsaurem Kalk zur Hälfte mit kohlensaurem Kali, und dampft sie ein, so scheiden sich aus der heifsen concentrirten Lösung farblose harte Krystalle aus, welche meiner Analyse zufolge die Zusammensetzung $KO . CaO . C_{12} H_{10} O_{10}$ besitzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, und aus der *verdünnten* Lösung krystallisirt milchsaurer Kalk aus, aber beim Abdampfen kann man das Doppelsalz wieder erhalten.

Ich habe ferner gefunden, *dafs die Gerbsäure eine gepaarte Zuckerverbindung ist*, oder dafs sie überhaupt als näheren Bestandtheil ein Kohlenhydrat enthält, welches sich in

Zucker überführen läfst *). Die bekannte Erfahrung, dafs man selbst beim vorsichtigsten Erhitzen der Gerbsäure stets einen beträchtlichen kohligen Rückstand erhält (während den bis jetzt aufgestellten Formeln nach nur Pyrogallussäure und Kohlensäure auftreten sollten), sowie die Bildung huminartiger Substanzen durch Einwirkung starker Säuren, oder bei der Verwesung dieser Säure, haben mich zu der Ansicht gebracht, dafs die Gerbsäure neben Gallussäure ein Kohlenhydrat enthalte. Um diefs zu prüfen habe ich durch Kochen von Gerbsäure (durch Extraction von Galläpfeln mit Aether bereitet) mit verdünnter Schwefelsäure diese in Gallussäure übergeführt, die Lösung zuerst mit kohlensaurem Bleioxyd, hierauf mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, und nach Entfernung des gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff beim Abdampfen einen Rückstand erhalten, der sich als Zucker auswies. In der That besafs derselbe einen (schwach) süfsen Geschmack und gab mit Kupfervitriol und Kali schon in der Kälte eine Ausscheidung von Kupferoxydulhydrat (rascher beim gelinden Erwärmen). Da, wie ich gefunden, dieselbe Reduction des Kupferoxyds durch Gallussäure bewirkt wird, so habe ich mich durch Eisenoxydoxydullösung der Abwesenheit von Gallussäure versichert. Mit Hefe versetzt, trat sogleich eine lebhafte Gährung ein, wodurch die Anwesenheit von Zucker noch weiter erhärtet wurde. Sie können sich denken, dafs ich mich alsbald vor einem möglichen Irrthum sicher zu stellen suchte, indem ich die Möglichkeit, dafs meine Gerbsäure zuckerhaltig sey, dadurch verhinderte, dafs ich die wässerige Lösung der Gerbsäure mit Schwefelsäure niederschlug, den Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswusch, und denselben durch Kochen mit Wasser in Gallus-

*) Vergl. Liebig's Bearbeitung von Geiger's Handbuch der Pharmacie, S. 854.

säure überführte. Auch hierbei erhielt ich eine nicht geringere Menge Zucker, der also aus der Gerbsäure entstanden seyn mufs. Es wird hiernach möglich seyn, die Formel der Gerbsäure festzustellen, was durch die Analyse der Salze wegen der gröfsen Mannichfaltigkeit der Verbindungen, meiner Ansicht nach, kaum möglich ist. Ich werde versuchen, die Menge des Zuckers zu bestimmen; einstweilen glaube ich mit ziemlicher Gewifsheit die Formel C_{40} H_{18} O_{26} annehmen zu können: Da die Angaben über den Wasserstoffgehalt der Gerbsäure ziemlich abweichend sind, so habe ich möglichst reine Gerbsäure dargestellt, und dieselbe im Sauerstoffstrom verbrannt. Sie schien aus folgender Zusammenstellung die Uebereinstimmung meiner Formel mit den Analysen :

	Berechnet	Liebig	Berzelius	Mulder			Strecker		
C_{40}	51,5	51,5	51,5	51,5	bis	52,1	51,4	bis	51,5
H_{18}	3,8	4,1	3,8	3,6	„	3,9	3,9	„	3,9
O_{26}	44,7	—	—	—		—	—		—
	100,0.								

Die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker geschieht nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_{40} H_{18} O_{26}}_{\text{Gerbsäure.}} + 10\ HO = 2\ \underbrace{(C_{14}\ H_{6}\ O_{12})}_{\text{Gallussäure.}} + \underbrace{C_{12} H_{12} O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Da die Zahl der eintretenden Wasseratome hier ungewöhnlich hoch ist, so fragt es sich, ob man die Gerbsäure den übrigen gepaarten Zuckerverbindungen an die Seite stellen kann? Den neueren Entdeckungen zufolge scheinen die Zuckerverbindungen in der Natur viel häufiger verbreitet zu seyn, als man früher annahm, ja sogar zu den gewöhnlichsten Verbindungen zu gehören.

Wiederherstellung des Mannits und des Quercits aus dem Nitromannit und dem Nitroquercit; von *Dessaignes* *).

Die Nitroverbindungen, welche aus der Verbindung der Salpetersäure mit organischen Substanzen unter Ausscheidung von Wasser entstehen, sind meines Wissens, und mit Ausnahme der Aetherarten der Salpetersäure, noch nicht in der Art verändert worden, dafs die ursprüngliche organische Substanz durch Substitution von Wasserstoff an die Stelle von NO_4 wieder daraus hergestellt worden wäre. Diese Substitution ist mir bei zwei Verbindungen dieser Art gelungen, bei dem Nitromannit und bei dem Nitroquercit. (*Quercit* nenne ich, mit Braconnot's Zustimmung, die zuckerartige Substanz, welche der letztere in den Eicheln entdeckt hat**).

Sehr concentrirtes Schwefelammonium, welches mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist und selbst Zweifach-Schwefelammonium enthält, ist das von mir zur Ausführung dieser Substitution angewendete Reagens, die namentlich bei dem Nitroquercit sehr scharf und bestimmt eintritt. Ich löse die vollständig gewaschene Nitroverbindung in der Wärme in Alkohol, und setze rasch einen grofsen Ueberschufs von Schwefelammonium zu. Es entwickelt sich sehr viel Ammoniak, und es scheidet sich viel Schwefel in der Flüssigkeit ab, welche schnell im Wasserbade eingedampft wird. Der trockne Rückstand wird mit heifsem Wasser behandelt, und die Lösung filtrirt. Bei Anwendung von Nitroquercit ist das Filtrat nur wenig gefärbt; bei dem Abdampfen bilden sich grofse Krystalle, welche leicht zu reinigen sind und alle Kennzeichen des Eichelzuckers (Quercits) besitzen. Im luftleeren Raum getrocknet ergaben diese Krystalle bei der

*) Compt. rend. XXXIII, 462.

**) Vergl. S. 103 dieses Bandes der Annalen. D. R.

Analyse 43,69 pC. Kohlenstoff und 7,71 pC. Wasserstoff; die Rechnung verlangt 43,90 pC. Kohlenstoff und 7,31 pC. Wasserstoff.

Der Nitromannit, mit welchem ich arbeitete, war aus Alkohol krystallisirt und wohl gewaschen; er konnte also keinen unveränderten Mannit enthalten. Das rohe Product der Einwirkung ist gefärbt, namentlich wenn das angewendete Schwefelammonium nicht concentrirt war, und es enthält in diesem Fall eine erhebliche Menge des Ammoniaksalzes einer organischen Säure. Die abgedampfte Flüssigkeit giebt eine krystallinische Masse, welche zwischen Fliefspapier geprefst wird, und welche nach dem Wiederauflösen und Behandeln mit Thierkohle bei freiwilliger Verdunstung der Lösung zuckerartig schmeckende Prismen liefert, welche alle Kennzeichen des reinen Mannits haben. In der That ergaben sie nach dem Trocknen im Vacuum bei der Analyse 39,69 pC. Kohlenstoff und 8,03 pC. Wasserstoff; die Rechnung verlangt 39,55 pC. Kohlenstoff und 7,68 pC. Wasserstoff.

Diesen Substitutionsfällen hoffe ich noch mehrere zufügen zu können, und jetzt schon kann ich mittheilen, dafs mir der Nitro-Milchzucker Krystalle einer zuckerartigen Substanz ergeben hat, welche ohne Zweifel regenerirter Milchzucker ist; aber bei dem ersten derartigen Verfahren habe ich nicht eine zur Analyse hinlängliche Menge Substanz erhalten.

Analyse eines Meteoreisens.

In meiner Sammlung besitze ich schon seit langer Zeit, ohne seinen Ursprung zu kennen, ein Stück metallisches Eisen, das sich jetzt bei näherer Untersuchung unzweifelhaft als Meteoreisen erwiesen hat. Seine ungewöhnliche Beschaffenheit veranlafst mich die davon gemachten Beobachtungen als einen kleinen Beitrag zur Kenntnifs dieser merkwürdigen Massen mitzutheilen. Auch wird es dadurch vielleicht möglich, die Haupt-

masse kennen zu lernen, von der die meinige wahrscheinlich nur ein kleines Fragment ist.

Das Stück, welches ich besitze, wog ursprünglich fast 4 Loth. Es war unregelmäfsig quadratisch und ungefähr ½ Zoll dick. Seine Oberfläche war uneben, verrostet und ohne deutliche Zeichen, dafs es von einem gröfseren Stück abgehauen seyn könnte. An einer der breiteren Seiten wurde vermittelst einer Stahlsäge ein Stück abgeschnitten, um eine polirbare und ätzbare Oberfläche und Material zu einer Analyse zu erhalten.

Die Analyse, unter meiner Leitung von Hrn. Manrofs gemacht, durch Auflösen des Eisens in verdünnter Salzsäure, gab:

Eisen	92,33
Nickel mit etwas Kobalt .	7,38
Zinn	0,03
Phosphor-Nickel-Eisen .	0,42
	100,16.

Der Kobaltgehalt war nur klein, betrug aber doch so viel, dafs bei seiner qualitativen Trennung vom Nickel mit Oxalsäure und Ammoniak, nach der Abscheidung des Nickelsalzes, eine rosenrothe Lösung blieb.

Das Phosphor-Nickeleisen blieb bei der Auflösung als ein schimmerndes, sehr krystallinisches, magnetisches Metallpulver zurück. Durch Oxydation mit Salpetersäure, Glühen der oxydirten Masse mit kohlensaurem Natron und Fällung von wohl characterisirter, krystallisirter phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde konnte mit Gewifsheit der Phosphor, und durch das gewöhnliche Verfahren dann in dem Eisenoxyd der Nickelgehalt nachgewiesen werden.

Bei 80facher Vergröfserung war zu erkennen, dafs dieses Phosphor-Nickeleisen aus stahlfarbenen, sehr glänzenden, scharfen Krystallen bestand, allem Anschein nach kurzen vierseitigen Prismen, zum Theil mit Endflächen. Darunter sah man, jedoch nur sparsam, durchsichtige, krystallinische Körner von bräunlich

grüner Farbe, also wahrscheinlich Olivin. Ein einziges Stückchen hatte eine blafs apfelgrüne Farbe, wie Chrysopras.

Als die polirte Fläche des ganzen Stücks mit verdünnter Salpetersäure geätzt wurde, kamen zwar keine eigentlichen Widmannstätten'schen Figuren zum Vorschein, aber es zeigten sich auf der ganzen, über Zoll langen Fläche, in einer gewissen Richtung gegen das Licht gehalten, lange, unter einander parallele, sehr feine, ganz gerade Linien und mehrere umgränzte, wie in die übrige Masse eingeknetete Stücke, auf denen ebenfalls jene Linien, jedoch in anderer Richtung parallel verlaufend, zu bemerken waren. In einer andern Richtung gegen das Licht gehalten, besonders im Sonnenschein, zeigt die ganze Hauptfläche der Masse einen sehr lebhaften Schimmer, bewirkt durch eine zahllose Menge kleiner, sehr glänzender Punkte, ähnlich wie bei dem durch Eisenglanz-Blättchen schimmernden Feldspath, der unter dem Namen Sonnenstein bekannt ist.

Die mikroscopische Betrachtung der geätzten Fläche zeigte schon bei 45facher Vergröfserung, was die Ursache dieses eigenthümlichen Schimmers ist. Sie zeigte, dafs er von den sehr glänzenden Flächen der entblöfsten Phosphor-Nickeleisen-Krystalle herrührt, die als kurze Prismen merkwürdigerweise alle unter einander parallel und in einer unter einem spitzen Winkel die langen Linien kreuzenden Richtung in die Eisenmasse eingewachsen sind. Aufserdem sieht man hier und da bei 80facher Vergröfserung aus der Eisenmasse hervorragende durchscheinende, krystallinische Körnchen von bräunlich grüner Farbe, die ganz das Ansehen von Olivin haben, und an einer Stelle war auch ein durchscheinendes Stückchen von derselben apfelgrünen Farbe zu sehen, welche das im Rückstande von der Auflösung in Salzsäure beobachtete hatte. Diese hervorragenden Linien und Krystalle von Phosphormetall sind auch Ursache, dafs sich die geätzte Oberfläche, so eben sie zu seyn scheint, rauh anfühlt. Diese Structur geht durch die ganze Eisenmasse

hindurch. Auf der entgegengesetzten Seite geschliffen und geätzt, zeigt sie in derselben Richtung die Phosphormetall-Krystalle und die feinen, erhabenen Linien, nur mit dem Unterschiede, dafs die letzteren hier durch ähnliche querlaufende geschnitten werden.

Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dafs, aufser im Meteoreisen, in der ganzen Natur kein Phosphormetall vorkommt. *W.*

Beobachtungen über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas.

Aus den Versuchen von Döbereiner und Andern ist es bekannt, dafs verschiedene Metalloxyde, gleich dem Platin, die langsame Verbrennung von Alkoholdampf zu unterhalten vermögen. Ich hielt es für wahrscheinlich, dafs sich diese Wirkung auch auf ein Gemenge von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas erstrecken werde und veranlafste Hrn. Mahla hierüber einige Versuche anzustellen, in der Art, dafs über das in einem Glasrohr bis zum schwachen Glühen erhitzte Oxyd ein getrocknetes Gemenge von ungefähr 2 Vol. schwefligsaurem Gas und 1 Vol. Sauerstoffgas oder auch von atmosphärischer Luft geleitet wurde.

1. *Kupferoxyd*, *Eisenoxyd*, *Chromoxyd*, jedes für sich angewendet, veranlassen sogleich die Bildung dicker weifser Nebel von Schwefelsäure. Ganz besonders kräftig wirkte ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd. Eine und dieselbe Menge von Oxyd scheint hierbei unbegränzte Mengen der Gase in Schwefelsäure verwandeln zu können. Die Schwefelsäure-Bildung geht so leicht und in solcher Menge vor sich, dafs es aussieht, als müsse man von diesem Verhalten practische Anwendung machen können.

2. *Kupferoxyd* und *Eisenoxyd*, ohne Sauerstoffgas in schwefligsaurem Gas erhitzt, werden, das erstere zu rothem Oxydul, das letztere zu schwarzem Oxyd-Oxydul reducirt, unter Bildung von Schwefelsäuredämpfen, die aber zu erscheinen aufhören, sobald die Reduction vollendet ist.

3. *Chromoxyd*, ohne Sauerstoffgas in schwefligsaurem Gas erhitzt, bleibt unverändert, es bildet sich keine Spur von Schwefelsäure.

4. *Metallisches Kupfer*, in Schwammform über Quecksilber in ein Gemenge von 2 Vol. schwefligsaurem Gas und 1 Vol. Sauerstoffgas gebracht, übt bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Verlaufe mehrerer Tage keine Wirkung auf das Gasgemenge aus. Erhitzt man aber den Kupferschwamm darin, so bilden sich Dämpfe von Schwefelsäure, jedoch nicht eher, als bis das Kupfer auf der Oberfläche in Oxyd verwandelt ist.

5. *Kaustische Kalkerde*, in dem Gasgemenge erhitzt, wird lebhaft glühend und verwandelt sich in schwefelsaures Salz, ohne Bildung von freier Schwefelsäure.

6. *Wasserdampf*, mit dem Gasgemenge durch ein schwach glühendes Porzellanrohr geleitet, veranlafst nicht die Bildung von Schwefelsäurehydrat.

7. *Platinblech*, polirt und durch Behandeln mit heifser Schwefelsäure, Alkali und Wasser vollkommen gereinigt, wirkt auf das trockene Gasgemenge wie Platinschwamm, es veranlafst noch weit unter der Glühhitze mit grofser Leichtigkeit die Bildung von wasserfreier Schwefelsäure, ohne die geringste sichtbare Veränderung seiner Oberfläche. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es nicht.

Hr. Mahla hat bei dieser Gelegenheit gefunden, dafs ein durch Fällung bereitetes, geglühtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, erwärmt in einen in die Luft ausströmenden Strahl von Wafferstoffgas gehalten, darin, wie Platinschwamm, glühend wird und glühend bleibt.

W.

Ausgegeben den 11. Februar 1852.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXI. Bandes drittes Heft.

Chemisch - mineralogische Untersuchung der Taunusschiefer;

von Dr. *K. List.*

(Schlufs.)

C. *Die gefleckten Schiefer.*

Diese sind durch allmälige Uebergänge mit den grünen Schiefern verknüpft. Als eine solche Uebergangsform betrachte ich namentlich die gneufsartigen Schiefer von Mammolshain *), in denen wellenförmige Lagen einer den grünen Schiefern ähnlichen, aber an Sericit reicheren Grundmasse mit meistens dunkelgefärbtem Quarz abwechseln und aufserdem hier und dort kleine Parthien von Albit porphyrartig eingesprengt sind. — Die gefleckten Schiefer stellen sich meistens als ein feinkörniges, deutlich gemischtes, grün und weifslich gesprenkeltes Gestein dar, das ziemlich leicht in mäfsig dicke, regelmäfsige Platten zertheilt werden kann und defshalb vielfach als Baumaterial benutzt wird; in der Umgegend von Wiesbaden ist es in grofsen Steinbrüchen bei Sonnenberg, am Eingange des Nerothales und bei Dotzheim aufgeschlossen. Die Festigkeit ist bedeutend

*) Die Nassauischen Heilquellen S. 16.

geringer als die der vorher beschriebenen Modification, das spec. Gewicht einer Probe von Sonnenberg ist = 2,684.

Das Gemenge ist so innig, dafs sich die Beschaffenheit der einzelnen Gemengtheile nur mit Hülfe der Loupe erkennen läfst. Die grünen Flecke erscheinen alsdann als Aggregate feiner Schüppchen von den äufsern Eigenschaften des Sericits, die weifslichen Stellen bestehen theils aus Quarz, der auch in gröfseren, farblosen, gelblichen, rauchgrauen oder kirschrothen Körnern *) eingesprengt ist, theils aus porphyrartig ausgesondertem Albit. Der letztere befindet sich in mehr oder weniger zersetztem Zustande; selten zeigt er alle Eigenschaften der in den grünen Schiefern ausgesonderten Parthien, häufiger ist er gelblich gefärbt und der Bruch erdig und ohne Glanz; zuweilen erscheint er gleichsam als beginnende Pseudomorphose, indem er mit glänzenden glimmerartigen Schüppchen erfüllt ist. Gröfsere weifse Flecken zeigen gewöhnlich keine bestimmte Structur, sie erscheinen erdig oder sind mit den soeben beschriebenen Schüppchen erfüllt. Diese verschiedene Beschaffenheit des weifsen Gemengtheils kann man zuweilen an demselben Handstücke beobachten — z. B. von dem grofsen Steinbruche im Nerothal dem Wirthshause gegenüber — gewöhnlich aber ist das Gemenge einfacher und zeigt neben dem Sericit und Quarz nur weifse Parthien ohne bestimmte Structur. Ein Handstück von dieser Beschaffenheit aus dem Sonnenberger Steinbruche (IV) lieferte das Material zur Analyse.

Beim Digeriren mit verdünnter Salzsäure wurde 1,660 pC.**) gelöst; der gelöste Theil bestand aus ***):

---

*) Diese Färbung hat zur Verwechselung mit Granat veranlafst.

**) Siehe Beleg 12.

***) Siehe Beleg 13.

	20.
Titansäure	2,757
Thonerde	38,551
Eisenoxyd	29,554
Eisenoxydul	—
Talkerde	5,449
Kalkerde	12,847
Kali	5,088
Natron	3,513
Wasser	2,811
	100,570.

Der ungelöste Theil enthielt *):

	21.			
Kieselsäure	72,328			
Titansäure	0,105			
Thonerde	13,560	mit	6,338	Sauerstoff
Eisenoxydul	4,004	„	0,886	„
Talkerde	0,303	„	0,126	„
Kalkerde	0,255	„	0,047	„
Kali	4,851	„	0,822	„
Natron	3,152	„	0,790	„
Wasser und Fluorkiesel	1,947			
	100,605.			

Die durch die Combination von 20 und 21 sich ergebende Zusammensetzung des Gesteins als Ganzes 22 können wir mit einer Analyse desselben zusammenstellen, die unter der Leitung des Prof. **Fresenius** von R. **Wildenstein** ausgeführt wurde (23).

	22.		23.
Kieselsäure	70,991		72,87
Titansäure	0,138		—
Thonerde	13,770		13,71
Eisenoxyd	0,382		—
Eisenoxydul	3,910		3,48
Talkerde	0,367		0,61
Kalkerde	0,415		—
Kali	4,813		5,29
Natron	3,130		1,30
Wasser und Fluorkiesel	1,938	Wasser	3,28 **)
	99,854		100,43.

*) Siehe Beleg 14.

) Diese bedeutende Verschiedenheit im Wassergehalt wird darin ihren Grund haben, dafs **Wildenstein die Substanz nur im Wasserbade getrocknet hat.

Für die Deutung der Zusammensetzung des Schiefers IV ist von Wichtigkeit, dafs daraus schon vor der Behandlung mit Säuren beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron Kieselsäure und Spuren von Thonerde aufgelöst werden, indem dadurch bewiesen wird, dafs sich derselbe schon in der Natur im Zustande einer beginnenden Zersetzung befindet. Nach dieser Beobachtung können die gefleckten Schiefer nicht länger als eine besondere Abänderung der Taunusschiefer im petrographischen Sinne aufgeführt, am wenigsten aber als die eigentlich „normalen" angesehen werden, sondern müssen als durch eine noch nicht weit fortgeschrittene Zersetzung der grünen Schiefer, mit denen sie, wie oben bemerkt, durch allmälige Uebergänge verknüpft sind, hervorgegangen betrachtet werden.

Ueber die Richtung, die diese Zersetzung nimmt, können wir den sichersten Aufschlufs aus der Untersuchung der Massen erwarten, die als ihr letztes Stadium vor dem mechanischen Zerfallen auftreten *). Es ist diefs ein weifses etwas fettig anzufühlendes, weiches, bröckeliges Gestein, das auf den krummschaligen Schieferungsflächen den Seidenglanz des Sericits zeigt; das spec. Gewicht ist = 2,641. Analysirt wurde eine Probe vom Geisberg bei Wiesbaden (V); sie hatte folgende Zusammensetzung **):

	24.				
Kieselsäure	89,092				
Thonerde	6,002	mit	2,807	Sauerst.	
Eisenoxydul	0,850	„	0,191	„	0,498
Talkerde	0,695	„	0,269	„	
Kalkerde	0,136	„	0,038	„	
Kali	2,358	„	0,400	„	0,452
Natron	0,204	„	0,052	„	
Wasser und Fluorkiesel	1,162				
	100,499.				

*) Vergl. Jahrbuch 1850, S. 11.

**) Siehe Beleg 15.

Da die Sauerstoffverhältnisse der Basen genau dieselben sind, wie sie die Formel des Sericits enthält, so zeigt sich, dafs bei der Umwandlung der gefleckten Schiefer in die weifsen der Sericit unverändert geblieben ist (bis auf einen Austausch von $\frac{2}{3}$ des Eisenoxyduls mit Talkerde — ein bei der Bildung von Pseudomorphosen so häufiger Vorgang —), die Basen des Albits aber vollständig fortgeführt wurden *). Dieser Widerspruch gegen die für die Verwitterung der Feldspäthe im Allgemeinen angenommenen Regel der Bildung von Kaolin stellt sich noch auffallender bei der Umwandlung der grünen Schiefer in die gefleckten heraus, wie es die Sauerstoffverhältnisse des in Salzsäure unlöslichen Theils des Schiefers IV zeigen (22). Denn berechnen wir die vom Kaligehalt zur Bildung von Sericit erforderte Menge Thonerde, so verhält sich der Sauerstoff ihres Restes zu dem des Natrons wie 1,406 : 0,799 oder 1,7 : 1, während nach der Analogie der Kaolinbildung erwartet wird, dafs der Sauerstoff der Thonerde mehr als das Dreifache von dem des Natrons wäre. Dafs in der That bei der Umwandlung Thonerde aus der Verbindung ausgeschieden wird, beweist nicht nur die beim Kochen mit kohlensaurem Natron aufgelöste Thonerde, sondern auch das Verhalten des Gesteins gegen Säure, indem die beim Digeriren mit verdünnter Salzsäure (20) aufgelöste Thonerde das Doppelte der aus den grünen und violetten Schiefern aufgelösten Menge beträgt. Dafs aber die Verbindung, in der sich die beiden Alkalien befinden, zersetzenden Einwirkungen kräftiger widersteht, als die der Thonerde, giebt sich durch das Verhalten des gefleckten Schiefers gegen *concentrirte* Salzsäure zu erkennen. Bei einem anhaltenden Digeriren mit Säure von 30,3 pC. wurden 6,243 pC. vom

*) Von dem chloritischen Bestandtheil können die gefleckten Schiefer nach ihrem Verhalten gegen Salzsäure höchstens Spuren enthalten; für die Annahme eines amphibolischen Gemengtheils fehlen alle Anhaltspunkte.

Ganzen gelöst, die Analyse des Rückstandes gab folgendes Resultat *):

	25.
Kieselsäure	77,305
Titansäure	0,698
Thonerde	9,720
Eisenoxydul	2,678
Talkerde	0,290
Kalkerde	1,124
Kali	4,617
Natron	3,265
Wasser und Fluorkiesel	1,067
	100,773.

Die Menge der Alkalien ist also genau dieselbe, wie in dem Schiefer vor der Behandlung mit Säure (22), der Gehalt an Thonerde aber ist hier bedeutend vermindert; er verhält sich dort zum Alkali wie 13,5 : 8, hier wie 9,7 : 8.

Versuchen wir, den Vorgang, der bei der Umwandlung der grünen Schiefer in die gefleckten stattfindet, zu erklären. Die Betrachtung des weifsen Gesteins V hat gezeigt, dafs die Zersetzung, so lange sie nicht eine Zerstörung des mechanischen Zusammenhangs zur Folge hat, nicht auf den Sericit, sondern nur auf den Albit des Gemenges einwirkt. Wenn also in IV der ursprüngliche Alkaligehalt nicht vermindert ist, so setzt diefs die Einwirkung einer Flüssigkeit voraus, die, ohne Neigung, auf den Natrongehalt des Albits einzuwirken, Thonerde daraus fortzuführen vermag. Der Umstand, dafs das analysirte Handstück aus einem Steinbruch genommen ist, der tief in das Innere der Gesteinsmasse eindringt, macht die Annahme einer solchen Einwirkung möglich. Beim Beginne der Einwirkung der Atmosphärilien auf das Gemenge von Albit, Sericit und Quarz wird ohne Zweifel an der äufseren Umgränzung eine Umwandlung des Albits in Kaolin stattgefunden haben, der Natrongehalt also

*) Siehe Beleg 16.

als Carbonat und alkalisches Silicat *) theils fortgewaschen werden, theils in das Innere des Gesteins eindringen. Je länger diese Zersetzung fortdauert, und je gröfser die Masse ist, die ihr unterliegt, um so mehr wird die das Gestein imprägnirende Flüssigkeit mit jenen alkalischen Natronverbindungen gesättigt seyn, in einer Masse aber von so grofsen Dimensionen, wie sie die gefleckten Schiefer bieten, bald einen Grad der Concentration erreichen, der sie zu einer Einwirkung auf das Gestein zwingt. Im Gegensatz zu der Wirkung an der Oberfläche kann nun diese Einwirkung nur darin bestehen, dafs entweder der Natrongehalt des Albits einfach vermehrt wird, wobei das spec. Gewicht des Gesteins erhöht werden mufs, oder — wie es hier, wo das spec. Gewicht erniedrigt ist, der Fall seyn wird — dafs ein Theil des Thonerdegehalts mit Natron vertauscht wird. Wird in 3 Atomen Albit ein Atom Natron gegen ein Atom Thonerde ausgewechselt, so entsteht eine Verbindung von 4 $\dot{N}a$, 2 $\ddot{A}l$, 12 $\dddot{S}i$ oder 2 $\dot{N}a$, $\ddot{A}l$, 6 $\dddot{S}i$, und da in dieser sich der Sauerstoff der Thonerde zu dem des Natrons wie 1,5 : 1 verhält, so scheint in der That dieser Vorgang in dem Schiefer IV stattgefunden zu haben, wo dieses Verhältnifs = 1,7 : 1 gefunden wurde. Zahlreiche Pseudomorphosen beweisen, dafs ähnliche Vorgänge in der Natur stattfinden. Blum **) führt 22 Pseudomorphosen auf, bei denen er eine Fortführung von Thonerde annimmt, ein vollständiges Analogon unseres Vorganges bieten die Pseudomorphosen des Glimmers nach Andalusit von Lisenz ***), indem auch hier Thonerde durch Kali und geringe Mengen anderer Basen $\dot{R}$ ersetzt wurde. In

*) Vergl. Bischof, Lehrbuch der chem. u. phys. Geologie Bd. I, S. 820 ff.

**) Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, und: Nachtrag zu den Pseudomorph. des Mineralreichs.

***) Blum, d. Pseudomorph. d. Mineralr. S. 91 u. Nachtrag S. 24; vgl. auch Bischof, Bd. II, S. 260, 366 u. 1438.

welcher Verbindung die Thonerde fortgeführt wurde, möchte sich wohl nicht ermitteln lassen; dafs in einer Flüssigkeit, welche kieselsaures und kohlensaures Natron enthält, Thonerde in Lösung bleiben kann, beweist der Versuch, wo beim Kochen des Schiefers IV mit kohlensaurem Natron Kieselsäure und Thonerde aufgelöst wurde. Auch nach dem Kochen des gefleckten Schiefers mit reinem Wasser erhielt ich eine Flüssigkeit, die alkalisch reagirte, und Kieselsäure nebst Spuren von Thonerde enthielt. Als eine gröfsere Menge des grünen Schiefers II anhaltend mit Wasser digerirt wurde, fand sich in der Flüssigkeit Gyps, etwas Thonerde und Eisenoxyd, und Spuren von Alkalien.

Dafs die gefleckten Schiefer durch ihre ganze Masse eine beginnende Zersetzung zeigen, während die grünen Schiefer im frischen Zustande erscheinen, findet darin eine Erklärung, dafs jene nur auf die tiefsten Punkte des Gebirges beschränkt sind und niemals *über* den grünen Schiefern vorkommen. Da sie aus diesem Grunde wahrscheinlich von dem Meere bedeckt wurden, aus welchem sich die tertiären Massen des Mainzer Beckens absetzten, so waren sie zersetzenden Einflüssen weit mehr ausgesetzt als jene, die sich stets über dem Niveau dieses Meeres finden.

Da die grünen Schiefer die bei weitem gröfste Verbreitung haben, die violette Modification ihnen stets eingelagert ist, die gefleckten Schiefer aber durch Zersetzung aus ihnen hervorgegangen sind, so können sie mit Recht als die eigentlich normale Varietät der Taunusschiefer betrachten werden. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie ein eigenthümliches Gestein, das Analoga vielleicht in dem von Sauvage untersuchten Schiefer vom östlichen Altaï *), welcher aus Chorit, Albit,

*) Ann. des mines, sér. 4, t. 7, p. 453 sq.

einem Silicat von Thonerde nnd Basen Ṙ, und Quarz besteht, oder in den von Macculloch beschriebenen aus Chlorit und Feldspath zusammengesetzten Schiefern von Argyllshire*), oder in den albithaltigen Chloritschiefern finden, welche Credner**) aus den Centralalpen beschreibt. Im petrographischen System werden sie sich dem Gneufse anschliefsen.

Zweifelhafter kann die *geognostische* Bedeutung der Taunusschiefer erscheinen. Stifft sieht in ihnen eine selbstständige Gruppe, der er wegen der krystallinischen Structur, wegen des gänzlichen Mangels an organischen Ueberresten und des den Schichten des rheinischen Systems entgegengesetzten nördlichen Einfallens das höchste Alter unter den Gesteinen des rheinischen Schiefergebirges zuschreibt***). Die Unzulänglichkeit des letzteren Grundes haben indessen Murchison und Sedgwick †) nachgewiesen und in der neuesten Zeit hat F. Sandberger ††) beobachtet, dafs im Allgemeinen die Gesteine des Taunus, einschliefslich des Quarzfels mit der angränzenden Grauwacke sich in fächerförmiger Schichtenstellung befinden, an beiden Enden des Gebirgs aber auch die Taunusbildungen das normale südliche Einfallen der Grauwacke zeigen. Die krystallinische Structur der Taunusschiefer wollen die beiden englischen Gelehrten dadurch erklären, dafs eine von unten wirkende Kraft sie allmälig aus normalen Gliedern des rheinischen Systems zu ihrer jetzigen Beschaffenheit umgewandelt habe. Dafs sie eine Metamorphose erlitten haben, ist wohl nicht zu bezweifeln, indem sie weder auf plutonischem, noch auf neptunischem Wege in ihrem jetzigen Zustande

---

*) Description of the western islands t. 2, p. 283.

**) Leonhard's Jahrbuch 1850, S. 513.

***) Geolog. Beschreib. des Herzogthums Nassau, p. 445.

†) Transactions of the geol. soc. VI, S. 282.

††) Die Nass. Heilquellen, S. 23.

ursprünglich gebildet seyn können. Da sie als wesentliche Bestandtheile zwei wasserhaltige Silicate enthalten, können sie nicht durch Erstarrung feurigflüssiger Massen entstanden seyn — selbst die kühnsten alten plutonistischen Drucktheorien finden auf unserem Terrain keinen Anknüpfungspunkt —; wenn aber auf rein neptunischem Wege Gesteine nur auf *die* Weise entstehen können, dafs sie entweder aus einer wässerigen Lösung allmälig auskrystallisiren, oder dafs Bestandtheile älterer Gesteine mechanisch zerkleinert und im Wasser suspendirt, später daraus wieder abgesetzt werden, so können wir für die Taunusschiefer auch keine rein neptunische Entstehungsweise annehmen, weil es wohl ebenso schwierig wäre, nachzuweisen, wie ihre Gemengtheile in einer wässerigen Lösung enthalten seyn konnten, als das Gestein aufzufinden, das den Sericit präexistirend enthalten habe — ganz abgesehen davon, dafs die feinkörnig krystallinische Structur die Annahme einer rein mechanischen Bildung nicht zuläfst. — Wenn aber Murchison und Sedgwick geneigt scheinen, in den Taunusschiefern das Product einer *plutonischen* Metamorphose zu suchen, so erscheint uns diese Annahme als zu gewagt, nicht nur weil sich alle Annahmen der Entstehung wasserhaltiger Silicate auf feurigem Wege im günstigsten Falle nur auf sehr künstliche Hypothesen stützen können, sondern weil sich auch in der Umgebung der Taunusschiefer keine plutonische Massen finden, denen diese Einwirkung zugeschrieben werden könnte. Denn die zwischen Wiesbaden und Naurod vorkommenden Basalte sind theils für eine so grofsartige Wirkung zu unbedeutend, theils wäre nicht einzusehen, warum die in den Schichten des rheinischen Systems oder des Uebergangsgebirges anderer Gegenden auftretenden Basalte nicht analoge Bildungen veranlafst haben sollten. So bleibt uns nur noch *ein* Weg offen: zu versuchen, ob die Bildung der Taunusschiefer sich durch eine Metamorphose auf *nassem* Wege erklären läfst.

Für alle geologisch-chemischen Hypothesen besitzen wir in den *Pseudomorphosen* ein unschätzbares Kriterium. Denn wenn auch diese ihre volle Wichtigkeit erst in späterer Zeit erhalten werden, da nicht nur so manches Räthselhafte an ihnen noch aufzuhellen ist, sondern in den meisten Fällen durch Analysen der ursprünglichen Substanz und des daraus entstandenen Umwandlungsproductes die quantitativen Verhältnisse des dabei stattfindenden Vorganges noch ausgemittelt werden müssen, ja bei vielen die eingetretene qualitative Veränderung noch nicht mit genügender Schärfe zu erkennen ist, so sind wir doch, namentlich durch die Arbeiten von Haidinger, Blum und Bischof in den Stand gesetzt, in vielen Fällen die gröfsere oder geringere Wahrscheinlichkeit der bei geologischen Hypothesen angenommenen chemischen Vorgänge mit Hülfe der Pseudomorphosen abzumessen. Wir werden sogleich Gelegenheit finden, einen solchen Gebrauch von ihnen zu machen.

Bei der Frage, ob wir mit Murchison und Sedgwick annehmen dürfen, dafs die Taunusschiefer durch Umwandlung von Schichten der Uebergangsformation entstanden seyen, bieten uns die zahlreichen Analysen von Thonschiefern, namentlich die übereinstimmenden Resultate der Analysen von Frick *) und Sauvage **) die beste Grundlage zu einer Vergleichung ihrer Zusammensetzung. Berechnen wir die Sauerstoffverhältnisse in den von dem Ersteren untersuchten Schiefern von Goslar, Bendorf und Lahnstein, und vergleichen sie mit denen der grünen Schiefer von der Leichtweifshöhle und Naurod nach 10 und 11:

---

*) Pogg. Ann. Bd. XXXV, S. 188.

**) Ann. des mines, sér. 4, t. 7, p. 436.

	Goslar	Bendorf	Lahnstein	Leichtweifshöhle	Naurod
Kieselsäure	31,17	32,62	33,52	31,85	31,28
Thonerde	6,97	7,99	8,08	7,46	7,06
Eisenoxyd	2,74	2,46	2,23	1,97 *)	2,42
Kalkerde	0,59	0,23	0,33	0,68	0,41
Talkerde	1,63	0,73	1,00	1,03	1,82
Kali	0,65	0,72	0,33	und $\dot{N}a$ 2,16	1,97
Wasser	5,03	4,14	4,01	1,34 **)	1,53

so finden wir in den meisten Bestandtheilen eine aufserordentliche Uebereinstimmung, einen entschiedenen Unterschied aber in den Alkalien und dem Wassergehalte, indem der Sauerstoff der Alkalien in den Taunusschiefern mindestens das Dreifache des in den Thonschiefern enthaltenen, der Sauerstoff des Wassers in den Thonschiefern dagegen fast das Dreifache des in den Taunusschiefern enthaltenen beträgt. In den von Sauvage analysirten Schiefern ist der Alkaligehalt noch geringer (ebenfalls im Ganzen berechnet). — Eine Umwandlung der Thon- in Taunusschiefer würde also darauf beruhen, dafs ein Theil des Wassers ausgeschieden und durch Alkalien (Natron) ersetzt wurde. Wenn nun aber ein Ueberblick über die Pseudomorphosen lehrt, dafs bei Silicaten eine Ausscheidung von Wasser und eine Aufnahme von Alkalien (ohne gleichzeitigen Austausch mit andern Basen) in keinem Falle sichergestellt ist, sondern im Gegentheil viele Beispiele eine *Ausscheidung* von Alkalien zeigen, eine *Aufnahme* von Wasser aber der häufigste bei Pseudomorphosen stattfindende Vorgang ist, so dürfen wir eine Entstehung der Taunusschiefer aus den Thonschiefern nicht annehmen. Aufserdem müfste ein Austausch von Wasser mit Alkalien bei dem gleichen specifischen Gewichte von Thon- und Taunusschiefern

---

*) Da Frick den Eisengehalt als Oxyd angenommen hat, so habe ich auch in 10 und 11 das Eisenoxydul als Oxyd berechnet und die dazu erforderliche Menge Sauerstoff von dem Wassergehalte abgezogen.

**) Dabei ist auf den Fluorkiesel keine Rücksicht genommen.

— grüne Taunusschiefer = 2,792; Thonschiefer nach Sauvage im Mittel = 2,789 — mit einer Vergröfserung des Volums begleitet seyn, auf welche keine Erscheinungen hindeuten. — Wir müssen mithin für unsere Schiefer ein anderes ursprüngliches Material suchen *).

Wenn der Sericit als characteristisch für die Taunusschiefer gelten darf, so mufs es für ihre Entstehungsgeschichte von Wichtigkeit erscheinen, dafs uns angehende Pseudomorphosen von Sericit nach Albit vorliegen. Die Quarzgänge, auf denen ich den Sericit bei Naurod aufgefunden habe, enthalten gröfsere, zuweilen regelmäfsig begränzte Parthien eines etwas verwitterten Minerals von weifser Farbe, die mehr oder weniger leicht in Spaltungsstücke zerfallen, an denen man die Blätterdurchgänge des Albits erkennt, und die entweder matt sind, oder schwach perlmutterartig glänzen. Im Innern enthalten sie oft grünliche Flecken, deren Umgebung unter der Loupe sandig erscheint, die selbst aber aus einer Anhäufung mikroscopischer Sericitblätter bestehen. Nach Aufsen gehen die feldspathartigen Parthien häufig in die gröfseren, vollkommen characteristischen Sericitmassen über, wie ich sie analysirt habe, aber auch diese sind überall durch Streifen eines sandigen Gemenges von zersetztem Albit und Quarzkörnchen unterbrochen, dafs es schwer hielt, das zur Analyse des Sericits erforderliche reine Material zu sammeln. Auch das feldspathartige Mineral war nur mit Mühe in zur Analyse nothdürftig hinreichender Menge zu finden. Seine Zusammensetzung war **):

---

*) Lange habe ich an eine Entstehung der Taunusschiefer aus den Thonschiefern geglaubt, und gehofft, diese an Uebergängen beobachten zu können; dafs sich nirgends im Gebiete der Taunusschiefer wirkliche Grauwackenschiefer gefunden haben, mag in den angeführten Umständen begründet seyn.

**) Siehe Beleg 17.

M.

Kieselsäure	68,067	mit	35,353	Sauerstoff	
Thonerde	18,850	„	8,811	„	
Eisenoxyd	Spur				
Talkerde	0,276	„	0,089	„	3,121
Kalkerde	0,229	„	0,078	„	
Natron	11,514	„	2,954	„	
Wasser	1,048				
	99,984.				

Das Sauerstoffverhältnifs von $\dot{R} : \dddot{\bar{A}}l : \dddot{S}i$ ist = 1 : 2,8 : 11,3, die Substanz ist also ein Albit, der, wie der geringe Wassergehalt zeigt, sich in beginnender Zersetzung befindet.

Mitten in dem am meisten zersetzten Albit sind die Blätter des Sericits vollkommen frisch, so dafs ein Zusammenhang der Entstehung des Sericits mit der Zersetzung des Albits nicht bezweifelt werden kann. Der Vorgang, der dabei stattfand, ist leicht zu erklären. Denken wir in 4 Atomen eines Feldspaths, der aus gleichen Atomen Kali und Natron bestehen mag, 2 Atome Natron mit Eisenoxydul vertauscht, 3 Atome Wasser eingeführt und 7 Atome Kieselsäure ausgeschieden, so erhalten wir die Zusammensetzung des Sericits. Denn

$$
\begin{array}{l}
16\ \dddot{S}i + 4\ \dddot{\bar{A}}l + 2\ \dot{N}a + 2\ \dot{K} \\
-\ 7\ \dddot{S}i \qquad\quad -\ 2\ \dot{N}a \qquad + 3\ \dot{H} \\
\qquad\qquad\quad +\ 2\ \dot{F}e \\
\hline
9\ \dddot{S}i + 4\ \dddot{\bar{A}}l + 2\ \dot{F}e + 2\ \dot{K} + 3\ \dot{H} = 1 \text{ Atom Sericit.}
\end{array}
$$

Der Austausch von Alkalien *) mit andern Basen $\dot{R}$ und eine Aufnahme von Wasser ist einer der häufigsten Vorgänge, worauf die Bildung von Pseudomorphosen beruht. Ein Analogon liefert die von G. Rose **) aufser Zweifel gesetzte Pseudo-

*) Dafs in dem analysirten Albit nur Natron enthalten ist, hat keine andere Bedeutung, als dafs es erklärt, warum die Bildung von Sericit nicht weiter fortgeschritten ist.

**) Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 121.

morphose von Glimmer nach Feldspath. Sollten sich vielleicht die Pseudomorphosen von „Talk“ nach Feldspath vom Altenberg *) bei genauer Untersuchung als Sericit ausweisen? —

Was den chloritischen Bestandtheil der Taunusschiefer betrifft, so liegt die Vermuthung nahe, dafs er, da seine Zusammensetzung 2 S̈i + Ä̶l + 4 Ṙ + 3 Ḣ sich von der allgemeinen Amphibolformel nur durch den Wassergehalt unterscheidet, durch Wasseraufnahme aus einer Amphibolsubstanz entstanden sey, zumal da die Pseudomorphosen von Chlorit nach Hornblende vom Greiner in Tyrol die Möglichkeit dieser Bildung beweisen **).

So werden wir denn auf die Annahme geführt, dafs die Taunusschiefer durch Umwandlung eines Gemenges einer feldspathischen mit einer amphibolischen Substanz entstanden seyen, dafs also *Syenit* das Material zu seiner Bildung geliefert hat. Da die ältesten sedimentären Bildungen aus der Zerstörung der noch älteren krystallinischen Gesteine hervorgegangen sind — ich erinnere nur an die Bruchstücke von Granit, Syenit, Gneufs, Grünstein u. s. w., die sich in den grofskörnigen Grauwacken verschiedener Gegenden finden — so möchte diese Annahme wohl keiner Einwendung begegnen, zumal da sie zugleich die genetischen Beziehungen erklärt, die zwischen den Taunus- und den Grauwackenschiefern bestehen. Sämmtliche ältesten Schichten des rheinischen Systems waren ursprünglich schlammartige Absätze, entstanden aus den im Urmeere suspendirten feinsten Trümmern krystallinischer Gesteine, namentlich von Syenit ***). Noch vor dem völligen Festwerden fanden in ihrem Innern chemische Vorgänge statt, welche die höhere Temperatur des

*) Blum, die Pseudomorphosen, S. 109.

**) Blum, Pseudomorphosen, S. 167.

***) Dafs sich in unmittelbarer Nähe der rheinischen Schiefer Syenite befinden, beweisen die Bruchstücke dieses Gesteins, die unter den Auswürflingen der Vulkane des Laacher Sees gefunden sind.

sie bedeckenden Meeres nur begünstigen konnte. Verschiedene, wohl nicht zu ergründende Ursachen *) haben bewirkt, dafs diese eine verschiedene Richtung nahmen, indem nördlich von der die bedeutendsten Höhen des rheinischen Schiefergebirges bildenden Zone von Quarzfels der gröfste Theil des Kalkgehalts der Hornblende-, und der Alkalien der Feldspaththeilchen ausgeschieden, Wasser aufgenommen und *Thonschiefer* gebildet wurde, während am südlichen Abhange unter theilweisem Austausch der Alkalien des Feldspaths mit Eisenoxydul und Aufnahme von Wasser die *Taunusschiefer* entstanden. Dort fand keine Veränderung der Structur statt, so dafs die Formen der begrabenen Organismen erhalten blieben, hier mufsten sie durch das Eintreten der krystallinischen Structur verwischt werden **).

Auf die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung der Thonschiefer mit der der Syenite und Diorite hat Bischof aufmerksam gemacht ***). Wenn er aber daraus schliefst, dafs Syenit durch Aufnahme von Kalk und Alkalien und Verlust von Wasser aus den Thonschiefern entstanden seyn könne, so müssen wir

*) Auf verschiedene Umstände deuten die angeführten geognostischen Verhältnisse. Es verdient aufserdem unsere Aufmerksamkeit, dafs die den Taunusschiefern zunächst liegenden, nur durch die Quarzitzone von ihr getrennten Schichten der Grauwackenformation aus ächten Thonschiefern bestehen und erst allmälig nach Norden in gröbere Sandsteine übergehen.

**) Ob in der Bildung der schieferigen Porphyre der Lennegegenden (Karsten's Archiv Bd. XIX, S. 367 ff.) sich der bei den Taunusschiefern wirksame metamorphische Procefs wiederholt hat, oder ob, wie Bischof annimmt (Bd. II, S. 331 ff.), in ihnen nur ein Auskrystallisiren der schon in den Thonschiefern enthaltenen Feldspaththeilchen stattgefunden hat, dürfte sich wohl ohne eine chemische Untersuchung nicht entscheiden lassen. Ich hoffe, dafs sich mir zu einer solchen Gelegenheit bieten wird.

***) Lehrbuch Bd. II, S. 993 u. 1004.

dagegen bemerken, dafs nur in sehr seltenen Fällen bei Pseudomorphosen ein Verlust von Wasser stattgefunden hat, eine *Aufnahme* von Kalkerde aber nur in *einem* Falle (der Pseudomorphose von Prehnit nach Analzim, Leonhardit und Natrolith *)) wahrgenommen ist, während der Umstand, dafs Blum unter 65 Pseudomorphosen von Silicaten 21 aufführt, bei denen Kalkerde *fortgeführt* wurde, für die entgegengesetzte Annahme einer Entstehung des Thonschiefers aus Syenit sprechen mufs.

Die Umwandlung des Syenits in unsern grünen Schiefer läfst sich an seinen beiden Gemengtheilen einzeln verfolgen. Die Hornblende ist nur theilweise zersetzt worden, der Rest bildet, wie wir gesehen haben, noch einen Gemengtheil der grünen Schiefer; der von der Zersetzung getroffene Theil wurde theils durch einfache Wasseraufnahme in unsere chloritischen Gemengtheile umgewandelt, theils vollständig in seine Bestandtheile zerlegt, indem der Kalkgehalt theils fortgeführt wurde, theils die Bildung des Kalkspaths veranlafste, der sich, wiewohl selten, auf den Kluftflächen findet (neben Quarz, der aus dem Kieselsäuregehalt der zersetzten Hornblende entstand), das Eisenoxydul aber theils von Feldspath gegen Alkali ausgetauscht wurde und so zur Bildung des Sericits Veranlassung gab, theils durch allmälige Oxydation sich in Magneteisen verwandelte. Müssen wir den Albit als den unveränderten Rest des in dem ursprünglichen Material enthaltenen feldspathischen Gemengtheils betrachten, so dürfte diefs weniger in Syenit als in Diorit zu suchen seyn; da aber die vollkommen frische Beschaffenheit der aus der Grundmasse der grünen Schiefer ausgesonderten Parthien auf eine mit der Metamorphosirung derselben gleichzeitige Bildung deutet, so wird entweder der Kalifeldspath des Syenits bei der Metamorphose in Albit umgewandelt seyn —

---

*) Blum, die Pseudomorphosen, S. 100, 104 und Nachtrag S. 60.

ein Vorgang, den G. Rose außer Zweifel gesetzt hat *) — oder der ursprüngliche Syenit hat, wie so häufig, bedeutende Mengen von Oligoklas enthalten, die durch Verlust des Kalkgehaltes und Aufnahme von bei der Sericitbildung freigewordenem Natron und Kieselsäure in Albit umgewandelt wurde.

Die Umwandlung des syenitischen Sedimentes in die grünen Taunusschiefer beschränkt sich also im Allgemeinen auf eine Ausscheidung von Kalkerde und geringer Mengen von Alkalien und Aufnahme von Wasser und etwas Sauerstoff, und unterscheidet sich also von der Umwandlung in die Thonschiefer, wo fast der ganze Alkaligehalt verloren ging, nur quantitativ. Die Wahrscheinlichkeit unserer Hypothese wird noch dadurch vermehrt, dafs im Gebiete der Taunusschiefer Gesteine vorkommen, die als Ueberreste jenes syenitischen Sedimentes betrachtet werden dürften. Im Museum zu Wiesbaden fand ich mit der Bezeichnung „Talkschiefer von Königstein" ein dickschieferiges Gestein, das den grünen Schiefern von Naurod und der Leichtweifshöhle ähnlich ist, sich aber durch eine weniger krystallinische Structur den gewöhnlichen Thonschiefern mehr annähert. Beim Digeriren des ausgekochten Pulvers mit Salzsäure entwickelten sich einzelne Gasbläschen und mit Essigsäure liefsen sich Spuren von Kalkerde ausziehen. Das spec. Gewicht ist = 2,918. Die Zusammensetzung ist folgende **):

	27.
Kieselsäure	57,026
Thonerde	15,572
Eisenoxydoxydul	1,443
Eisenoxydul	8,628
Talkerde	0,920
Kalkerde	6,475
Alkalien	7,265
Wasser	2,671
	100,000.

*) Pogg. Ann. Bd. LXXX, S. 123.

**) Siehe Beleg 18.

Das Gestein unterscheidet sich mithin von den grünen Schiefern II und III nur dadurch, dass es noch den ganzen Kaligehalt der Hornblende enthält, den jene bei der Metamorphose zum gröfsten Theil eingebüfst haben *).

So ergiebt sich denn, dafs sämmtliche Gesteine, deren Analyse in dem Vorhergehenden mitgetheilt wurde, in genetischer Beziehung eine fortlaufende Reihe bilden. Als erstes Umwandlungsproduct des ursprünglichen syenitischen Sedimentes erscheint der zuletzt erwähnte Schiefer von Königstein, indem er nur eine Aufnahme von Wasser aufweist. In den grünen Schiefern von der Leichtweilshöhle und Naurod hat die Umwandlung der Hornblende in Chlorit und der feldspathischen Theilchen in Sericit erst begonnen, während sie in dem violetten Schiefer I, der nur Sericit, den chloritischen Bestandtheil und Quarz enthält, vollendet ist. Die gefleckten Schiefer entstanden durch eine von der Verwitterung eingeleitete Zersetzung der grünen Schiefer, die in den weifsen Massen V vom Geisberg ihr Maximum erreicht hat. Da in keinem Stadium der Umwandlung ein Hinzutreten von Bestandtheilen von Aufsen angenommen werden mufste, so steht hiermit eine stetige Verminderung der specifischen Gewichte in Verbindung:

Schiefer von Königstein	=	2,918
„ „ Naurod	=	2,796
„ „ d. Leichtweifshöhle	=	2,788
Gefleckter Schiefer	=	2,684
Weifser „	=	2,641.

Nur der violette Schiefer macht hiervon eine Ausnahme, indem sein spec. Gewicht = 2,882 zwar niedriger als das des Königsteiner, aber höher als das der beiden andern grünen Schiefer ist, was indessen durch die in ihm enthaltene gröfsere

*) Da ich diese Eigenthümlichkeit erst auffand, nachdem ich Wiesbaden verlassen hatte, so konnte ich keine Beobachtung anstellen, ob sie vielleicht in dem Vorkommen eine Erklärung findet.

Menge des chloritischen eisenreichen Gemengetheils erklärt wird, welche ihrerseits auf eine in dem syenitischen Gemenge local enthaltene gröfsere Menge von Hornblendetheilchen schliefsen läfst.

Die Entstehung der in den Taunusschiefern neben seinen wesentlichen Gemengtheilen vorkommenden Mineralien *) zerfällt in zwei Perioden, je nachdem sie mit der Metamorphose oder der späteren, jetzt noch fortdauernden Zersetzung verknüpft ist. Der ersteren gehören alle diejenigen an, welche sich in den grünen Schiefern vorfinden; in keinem derselben finden wir einen Widerspruch gegen die Annahme einer Metamorphose auf nassem Wege. Der häufig in Quarzausfüllungen eingewachsene *Eisenglanz* wird dieselbe Entstehung wie das in dem Gemenge enthaltene Magneteisen haben; die Annahme seiner Entstehung auf nassem Wege brauchen wir, nachdem er sich als Vererzungsmittel **) gefunden hat, nicht mehr zu rechtfertigen. — Dafs der *Thallit*, der in Begleitung der Quarzausscheidungen vorkommt, durch Metamorphose entstehen kann, beweisen die von Forchhammer ***) beschriebenen, durch Umwandlung eines Scapolithkrystalls entstandenen Epidotkrystalle. — Von dem feinschuppigen chloritähnlichen Minerale, das Sandberger für *Aphrosiderit* hält, habe ich mich vergeblich bemüht, hinreichendes Material zur Analyse zu sammeln; es liegt nahe, in ihm eine Anhäufung des chloritischen Gemengtheils der grünen Schiefer zu vermuthen. — Den auf Gesteinsklüften, wiewohl selten, aufgewachsenen *Kalkspath* haben wir

*) Vergl. Sandberger im Jahrbuch d. N. V. 1850, S. 5 ff.

**) Im Lias des Côte d'or; Blum, Nachtrag S. 202. Häufiger im Rotheisenstein von Aumenau; Sandberger, Uebersicht, S. 36.

***) Erdmann's Journal Bd. XXXVI, S. 403, 404.

schon oben erwähnt. — Die in den grünen Schiefern gefundenen geringen Mengen von Kupfer, so wie die häufig darin eingesprengten kleinen Parthien von *Buntkupfererz* und *Kupferkies*, die sich oft nur durch einen Anflug von Malachit zu erkennen geben, beweisen, dafs das Gestein von Kupfererzen imprägnirt ist. Ob diese schon ursprünglich in dem zerstörten Syenit enthalten waren, oder erst während der Metamorphose aufgenommen wurden, ist eine Frage von geringer Wichtigkeit; dafs sie auf nassem Wege entstehen konnten, beweisen sowohl die Pseudomorphosen, in denen sie häufig auftreten, wie auch ihre Sénarmont auf diesem Wege gelungene künstliche Bildung.

Die den gefleckten und weifsen Schiefern eigenthümlichen, also erst bei der *Zersetzung* der Schiefer entstandenen Mineralien sind *Halbopal*, eine *specksteinartige* Masse und *Brauneisenstein*. Das Vorkommen des ersteren als Ausfüllungsmasse von Klüften des gefleckten Schiefers hat Sandberger ausführlich geschildert. Er fügt hinzu: „Hier und da trifft man ihn noch ganz weich an und beinahe immer in Verbindung mit Eisenglimmer- oder Brauneisensteinausscheidungen, so dafs man glauben mufs, dafs er sich noch fortwährend durch Zersetzung der talkigen und chloritischen Silicate des Schiefers bildet, wie eine solche neue Entstehung ja für den Hyalit bereits nachgewiesen ist". Da wir den Reichthum der Schiefer an alkalischen Silicaten kennen gelernt haben, so hat die Bildung des Halbopals eine einfache Erklärung darin gefunden, dafs die bei der Zersetzung gebildeten basischen Silicate beim Heraustreten an die Atmosphäre in Carbonate umgewandelt werden und amorphe Kieselsäure ausgeschieden wird. — Die als „*Speckstein*" angesprochene Masse bildet im Steinbruch des Nerothals und am Fufse des Glaskopfes bei Königstein *) dünne Ueberzüge von apfelgrüner Farbe auf den Absonderungen des gefleckten Schiefers.

*) Nach einer brieflichen Mittheilung von F. Sandberger.

Da bei dem geringen Talkerdegehalte des Gesteins eine solche Anhäufung von Magnesiasilicat sehr unwahrscheinlich war, so schien es mir von Interesse, seine Zusammensetzung näher zu untersuchen. Von F. Sandberger erhielt ich 0,242 Grm. der reinen specksteinartigen Masse vom Glaskopf, welche folgende Zusammensetzung hatte *):

28.

Kieselsäure	60,390	mit 31,357	Sauerst.	5
Thonerde mit etwas Eisenoxyd	28,424	„ 13,255	„	2
Talkerde	1,265	„ 0,889	„	
Kalkerde	2,484	„ 0,506	„	
Wasser	7,024	„ 6,244	„	1
	99,587.			

Darauf, dafs diese Zusammensetzung, wenn die geringe Menge Ṙ nicht berücksichtigt wird, auf die Formel $\dddot{A}l^{3} \cdot \dddot{S}i^{6} + 3\dot{H}$ führt, will ich keinen Werth legen; wichtiger scheint es mir, dafs wir hier die bei der Zersetzung der grünen Schiefer in die gefleckten ausgeschiedene Thonerde wiederfinden. — Der *Brauneisenstein* findet sich auf kleinen Lagern in einem Gestein, das allem Anscheine nach aus den violetten Schiefern entstanden ist, indem das färbende Silicat zersetzt und sein Eisengehalt als $\ddot{F}e^{2}\dot{H}^{3}$ an einzelnen Stellen concentrirt wurde.

In dem Steinbruche bei Dotzheim kommt auf den Quarzausfüllungen des gefleckten Schiefers *Flufsspath* von violblauer Farbe vor. Obgleich der Schiefer deutliche Spuren einer Zersetzung zeigt, so scheint mir die Bildung des Flufsspaths doch einer früheren Periode anzugehören, indem er von einer Anhäufung des dem Aphrosiderit ähnlichen Minerals auf eine Weise begleitet wird, die eine gleichzeitige Entstehung beider vermuthen läfst.

Für die Erklärung der im Gebiete der Taunusschiefer auftretenden *Baryt*vorkommnisse **) können wir in unserer Unter-

*) Siehe Beleg 19.

**) Jahrbuch für 1850, S. 7.

suchung keine bestimmten Anhaltspunkte finden. Obgleich der im Lager von körnigem Baryt bei Naurod betriebene Grubenbau nachgewiesen hat, dafs das Nebengestein ein in der Zersetzung weit fortgeschrittener Schiefer ist, der dem weifsen Nr. IV sehr ähnlich ist, und man demnach veranlafst werden könnte, die Entstehung des Baryts mit der Zersetzung der Schiefer in Zusammenhang zu bringen, so stimmt doch hiermit nicht überein, dafs der körnige Baryt nicht weit davon entfernt als Ausfüllung von Schichtungsklüften in dem vollkommen frischen Schiefer III vorkommt. Bei wiederholten Versuchen habe ich in den Schiefern selbst nicht die geringste Spur von Baryterde nachweisen können. Sehr interessant ist die Beobachtung Sandberger's *), dafs die gewaltigen Quarzgänge, welche die beiden Felsenparthien der „Grauen Steine“ bei Naurod und bei Frauenstein bilden, an der Oberfläche mit Krystallhöhlungen bedeckt sind, welche nur als Eindrücke der Schwerspathform 4 D, 2 B Hausm., $\bar{P}\infty \,.\, \infty\breve{P}\infty$ Naum. zu erklären sind, und dafs durch die ganze Masse die Spaltbarkeit des Schwerspaths zu beobachten ist, so dafs sich hier die nicht selten und an verschiedenen Orten vorkommende Erscheinung von Verdrängungspseudomorphosen von Quarz nach Schwerspath **) in einem grofsartigen Mafsstabe zu wiederholen scheint. Dafs hiermit die Entstehung des Baryilagers von Naurod, das sich ganz in der Nähe des Grauen Steines befindet, im Zusammenhange steht, ist wohl mehr als wahrscheinlich, eine Erklärung des dabei stattfindenden Vorgangs scheint mir aber gegenwärtig unmöglich zu seyn.

Schliefslich mufs noch der zahlreichen den Taunusschiefern entströmenden *Mineralquellen* von Wiesbaden, Soden, Kronthal

---

*) Jahrbuch für 1850, S. 10.

**) Blum, Pseudomorphose, S. 224 und Nachtrag S. 128.

und Homburg gedacht werden. Da sie sämmtlich aus der in Zersetzung begriffenen gefleckten Abänderung entspringen, so möchte man ihren Gehalt an Salzbasen aus einem einfachen Auslaugungsprocefs herleiten, zumal da der, so lange die Taunusschiefer als Chlorit- und Talkschiefer galten, räthselhafte Natrongehalt durch den aufgefundenen Reichthum an Natronsilicaten eine einfache Erklärung findet. Ebenso möchte die in den Schiefern aufgefundene Schwefelsäure hinreichen, um den Mineralwassern ihren geringen Gehalt an Sulphaten zu liefern und die darin eingesprengten Kupfererze die Gegenwart der Arsensäure erklären *); von Chlor aber habe ich bei mehrfachen Versuchen nur so geringe Spuren auffinden können **), dafs für die, die Hauptmasse der in den Mineralquellen des Taunus enthaltenen festen Bestandtheile bildenden Chlorüre ein anderer Ursprung gesucht werden mufs. Sandberger hat nachgewiesen, dafs sie ebensowenig von in der Tiefe verborgenen Steinsalzlagern hergeleitet werden können, und weist auf die in den Taunusschiefern vorkommenden Basalte hin, als eine wahrscheinlichere Quelle des Chlornatriumgehaltes, indem er sich auf die Beobachtungen Bischof's stützt, nach denen in den meisten massigen Gesteinen Chlorüre enthalten sind. Wie er aber selbst auf diese Hypothese nur geringen Werth legt, so scheinen auch mir durch jene Thatsachen nur sehr unbestimmte Anknüpfungspunkte für eine Erklärung der Mineralquellen gegeben zu seyn. Denn wenn der Gehalt des Basaltes an Chlorüren hinreichen soll, um z. B. das Soolwasser von Soden

*) Vergl. Jahrbuch 1850, S. 185.

**) Beim Auslaugen von grofsen Massen der Schiefer mit destillirtem Wasser wurde kein Chlor erhalten; nachdem sie aber durch Schmelzen mit reinem kohlensauren Natron aufgeschlossen waren, die Masse mit Wasser ausgelaugt, mit Salpetersäure abgedampft, die Kieselsäure abfiltrirt war, gab Silberlösung einen geringen Niederschlag.

oder den Kochbrunnen von Wiesbaden — mit 59,5 Gran Chlorüren auf 1 Pfund Wasser — durch Auslaugen zu liefern, so ist noch nachzuweisen, warum die den Basalten anderer Gegenden entströmenden Quellen nur Spuren von Chlor enthalten? — Die Temperatur des Wiesbadener Kochbrunnens — 55,4° R. — setzt eine Entstehung in einer Tiefe voraus, in welcher Verhältnisse und Einwirkungen stattfinden können, die vielleicht von denjenigen, die wir an der Oberfläche beobachten, ganz verschieden sind, über die sich aber nur die freie Phantasie Vorstellungen machen kann. Wir müssen daher, wenn wir nicht den Weg der exacten Naturforschung verlassen wollen, bekennen, dafs uns der Chlornatriumgehalt der Mineralquellen des Taunus ein Räthsel ist, dessen Lösung uns noch verschlossen bleibt.

Als Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung glaube ich folgende Punkte ansehen zu dürfen:

1. Characteristisch für die Taunusschiefer ist der Sericit, ein dem Talk äufserlich ähnliches Mineral von der Formel $(\dot{Fe} + \dot{K})^3 \dddot{Si}^3 + \dddot{Al}^4 \dddot{Si}^3 + 3 \dot{H}$.

2. Die violetten Schiefer bestehen aus Sericit, Quarz und einem färbenden durch Salzsäure zersetzbaren, wasserhaltigen Silicate.

3. Die grünen Schiefer bestehen aus Albit, einer chloritischen und amphibolischen Substanz, wenig Magneteisen und Quarz.

4. Die gefleckten Schiefer befinden sich in einer beginnenden Zersetzung und sind aus einer weniger innig gemengten Abart der grünen Schiefer entstanden, in welcher der Albit eine Verminderung des Thonerde- und eine Vermehrung des Natrongehaltes erlitten hat.

5. Bei der Verwitterung erleidet der Sericit vor dem mechanischen Zerfallen keine wesentliche Zersetzung, während alle Basen der übrigen Gemengtheile fortgeführt werden.

6. Die Taunusschiefer können in ihrer gegenwärtigen Gestalt weder plutonisch noch rein neptunisch entstanden seyn.

7. Sie sind ursprünglich mit den rheinischen Schieferschichten gleichzeitig abgesetzt, können aber weder durch hydrochemische noch durch plutonische Metamorphose aus gewöhnlichen Grauwackeschiefern gebildet seyn.

8. Der Sericit scheint aus einem Feldspath durch Austausch eines Theils der Alkalien mit Eisenoxydul, Aufnahme von Wasser und Verlust von Kieselsäure, der chloritische Gemengtheil aus Amphibolsubstanz durch Aufnahme von Wasser entstanden zu seyn.

9. Die Taunusschiefer können ursprünglich aus der Zerstörung von Syenit hervorgegangene Sedimente gewesen seyn, die auf hydrochemischem Wege umgewandelt wurden.

10. Daraus, dafs auch die rheinischen Schiefer aus einer ähnlichen Umwandlung syenitischer Sedimente entstanden seyn werden, läfst sich der genetische Zusammenhang mit den Taunusschiefern erklären.

11. Die den Taunusschiefer begleitenden Mineralien sind theils zur Zeit seiner Metamorphose gebildet, theils Producte seiner Zersetzung.

12. Die den Taunusschiefern entströmenden Mineralquellen können ihren Gehalt an Salzbasen aus denselben erhalten, der Ursprung des Chlors bleibt aber in Dunkel gehüllt.

Analytische Belege.

1. Das Verhältnifs des in Salzsäure löslichen Theils zu dem unlöslichen Rückstande ergab sich aus folgenden Bestimmungen :

a, 5,8602 Substanz lieferte 5,0975 Rückstand = 86,985 pC.
b. 2,225 „ „ 1,942 „ = 87,280 „
im Mittel 87,132 pC.

Bei einer Digestion mit concentrirter Säure blieben nur 84,074 pC. Rückstand.

Die bei a. gelösten 0,7627 Grm. lieferten:

0,0299 $\ddot{Ti}$; 0,4505 $\overline{Fe}$; 0,0817 $\ddot{\overline{Al}}$; 0,0521 $\dot{Ca}\ddot{C}$; 0,0711 $\dot{Mg}$; 0,065 Chloralkalien und daraus 0,145 K Pt Cl_3. Unbestimmbare Menge von $\dot{Cu}$ und $\dddot{P}$.

3,3575 Grm. mit Salzsäure gekocht brachten 0,1285 Kupfer in Lösung. 2,046 Grm. Rückstand mit $\dot{Na}\ddot{C}$ gekocht lieferten 0,113 $\dddot{Si}$.

1,5045 Grm. viol. Schiefer verloren beim Glühen 0,0615. Darin sind 1,3086 Unlösliches, die beim Glühen 0,0442 verlieren; zu 0,1959 Löslichem gehören also 0,0173 Glühverlust, denen zur Bestimmung des Wassergehaltes der beim Glühen von dem in A enthaltene $\dot{Fe}$ aufgenommene O hinzugezählt werden mufs.

2. 1,0945 Grm. lieferten mit ($\dot{K}$, $\dot{Na}$) $\ddot{C}$ aufgeschlossen:

0,701 $\dddot{Si}$; 0,1757 $\ddot{\overline{Al}}$; 0,081 $\overline{Fe}$; 0,006 $\dot{Mg}^2\dddot{P}$.

1,0211 Grm. mit $\dot{Ba}\dot{H}$ aufgeschlossen lieferten: 0,1385 Chloralkalien und hieraus 0,344 K Pt Cl_3.

0,718 Grm. gaben beim Glühen 0,0312 $\dot{H}$ mit Si F^3 (in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen).

3. 1,025 Grm. lieferten mit ($\dot{K}$, $\dot{Na}$) $\ddot{C}$ aufgeschlossen:

0,7612 $\dddot{Si}$; 0,1275 $\ddot{\overline{Al}}$; 0,0558 $\overline{Fe}$; 0,015 $\dot{Mg}^2\dddot{P}$; 0,0046 $\dot{Ca}\ddot{C}$; 0,020 Glühverlust, dem 0,0036 O vom $\dot{Fe}$ zugezählt werden mufs.

Die Alkalien wurden nicht bestimmt, da ich inzwischen das reine Material aufgefunden hatte. In der Zusammenstellung 5 ist die Ergänzung zu 100 als Kali angenommen.

4. a. 1,2265 Grm. mit ($\dot{Na}$, $\dot{K}$) $\ddot{C}$ aufgeschlossen lieferten:

0,6247 $\dddot{Si}$; 0,011 $\ddot{Ti}$; 0,2725 $\ddot{\overline{Al}}$; 0,1022 $\overline{Fe}$; 0,0462 $\dot{Mg}^2\dddot{P}$; 0,0688 $\dot{H}$ und Si F^3.

b. 1,1567 Grm. reinere Substanz mit $\dot{Na}\,\ddot{C}$ aufgeschlossen lieferten :

0,567 $\dddot{Si}$; 0,0184 $\ddot{Ti}$; 0,2735 $\dddot{\bar{Al}}$; 0,1073 $\dddot{\bar{Fe}}$; 0,0295 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$; 0,0121 $\dot{Ca}\,\ddot{C}$; 0,0057 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$ = 0,0036 $\ddot{\bar{P}}$.

c. 1,254 Grm. mit $\dot{Ba}\,\dot{H}$ aufgeschlossen lieferten :

0,6267 $\dddot{Si}$; 0,222 Chloralkalien, daraus 0,5925 K Pt Cl_3.

d. 1,2375 lieferten 0,626 $\dddot{Si}$; 0,0608 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$; 0,066 Glühverlust.

e. 0,843 wurden zur Fluorbestimmung verwendet. Nach Zersetzung des erhaltenen Ca F durch $\dddot{S}$ wurden 0,037 Ca $\dddot{S}$ erhalten, welche 0,01024 F oder 0,01425 Si F^3 entsprechen.

	a.	b.	c.	d.	e.
$\ddot{\bar{P}}$	—	0,312	—	—	—
F	—	—	—	—	1,211
$\dddot{Si}$	50,934	49,001	50,322	50,750	—
$\ddot{Ti}$	0,897	1,591			—
$\dddot{\bar{Al}}$	22,218	23,647	—	—	—
$\dot{Fe}$	7,500	8,068	—	—	—
$\dot{Mg}$	1,380	0,935	—	1,807	—
$\dot{Ca}$	—	—	—	—	—
$\dot{K}$	—	—	9,106	—	—
$\dot{Na}$	—	—	1,747	—	—
$\dot{H}$ u. SiF^3	5,560	—	5,334	—	—

5. Die Zusammensetzung des Schiefers II ist durch die Combination der Zusammensetzung der Theile A und B (12 und 16) gefunden, die von III direct durch die Analyse bestimmt; nur die Kieselsäure aus der des Theiles B berechnet.

0,965 mit F H aufgeschlossen lieferten :

0,1448 $\dddot{\bar{Al}}$; 0,0042 $\ddot{Ti}$; 0,078 $\dddot{\bar{Fe}}$; 0,0247 $\dot{Ca}\,\ddot{C}$; 0,1232 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$; 0,1778 schwefelsaure Alkalien mit 0,0955 $\dddot{S}$.

5,745 Grm. mit Cl H ausgezogen lieferten 0,0027 $\dot{Cu}$.

0,771 Grm. mit Cl H gekocht brachten 0,0105 Kupfer in Lösung = 1,723 pC. $\dddot{\bar{Fe}}$.

0,481 Grm. mit Cl H gekocht brachten 0,0075 Kupfer in Lösung = 1,972 pC. F̈e.

0,310 Grm. verloren beim Glühen 0,0056.

6. Um mich zu überzeugen, dafs bei der Digestion mit verdünnter Salzsäure das Verhältnifs des gelösten zum ungelösten Theil constant sey, habe ich von II verschiedene Mengen mit Säure behandelt und diese ungleich lange darauf einwirken lassen. Dabei lieferten von II:

a. 9,749 Grm.	9,2765 Rückstand	=	95,156 pC.
b. 8,407 „	7,9997 „	=	95,145 „
Von einer andern Probe:			
c. 1,113 Grm.	1,049 „	=	94,358 „
d. 11,483 „	10,8335 „	=	94,459 „
		Mittel	94,780 pC.

Bei dem Digeriren des Schiefers III mit verdünnter Salzsäure lieferten:

2,475 Grm.	2,1875 Rückstand	=	88,383 pC.
3,270 „	2,8885 „	=	88,348 „
		Mittel	88,366 pC.

7. a. Die bei der Digestion von II (Beleg 6 d) gelösten 0,6495 Grm. lieferten:

0,1094 $\ddot{\text{Al}}$; 0,0082 $\dot{\text{Mg}}^2\dddot{\text{P}}$ = 0,0052 $\dddot{\text{P}}$; 0,021 $\ddot{\text{Ti}}$; 0,3285 F̈e; 0,0885 $\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$; 0,068 $\dot{\text{Mg}}$; 0,036 Pt K Cl_3; 0,015 Na Cl.

b. Die bei a und b Bel. 6 aufgelösten 0,8805 Grm. lieferten 0,0016 $\dot{\text{Cu}}$.

c. 2,330 Grm. von II mit Salzsäure gekocht brachten 0,0195 Kupfer in Lösung.

2,2085 Grm. von II mit Salzsäure gekocht brachten 0,019 Kupfer in Lösung.

Diese beiden Mengen = 4,5385 Grm. enthalten 0,2207 Grm. von A, welche mithin 0,385 Kupfer in Lösung bringen.

8. Die procentische Zusammensetzung des Theils A von III habe ich indirect gefunden, indem ich das Gestein selbst als

Ganzes und den Theil B analysirte; durch die Combination der für beide gefundenen Zusammensetzungen 14 und 17 (Beleg 5 und 11) ist die Zusammensetzung des Theiles A berechnet.

9\. 1,558 Rückst. von II gaben beim Kochen 0,026 $\dddot{Si}$ an $\dot{Na}\ddot{C}$ ab.

1,152 „ „ III „ „ „ 0,0596 „ „ „ „ „

10\. Von dem Theil B des Schiefers II lieferten:

1,093 Grm. mit F H aufgeschlossen:

0,1744 $\dddot{Al}$; 0,0154 $\ddot{Ti}$; 0,0472 $\dddot{Fe}$; 0,0642 $\dot{Mg}^2\dddot{P}$; 0,0875 $\dot{Ca}\ddot{C}$; 0,2368 schwefelsaures Alkali mit 0,1237 $\dddot{S}$.

1,1998 Grm. lieferten 0,0077 $\dot{Cu}$.

0,4403 Grm. gaben 0,006 Glühverlust.

1,170 Grm. lieferte 0,7452 $\dddot{Si}$.

11\. Von dem Rückstande des Schiefers III lieferten:

a. 0,690 Grm. mit $\dot{Na}\ddot{C}$ aufgeschlossen:

0,4678 $\dddot{Si}$; 0,1257 $\dddot{Al}$ und $\dddot{Fe}$; 0,0221 $\dot{Ca}\ddot{C}$: 0,0411 $\dot{Mg}^2\dddot{P}$

1,105 Grm. mit F H aufgeschlossen lieferten:

0,160 $\dddot{Al}$; 0,0416 $\dddot{Fe}$; 0,020 $\dot{Ca}\ddot{C}$; 0,077 $\dot{Mg}^2\dddot{P}$; 0,0007 Mn^3O^4; 0,2234 schwefelsaure Alkalien mit 0,1247 $\dddot{S}$.

c. 0,308 Grm. gaben 0,004 Glühverlust.

	a.	b.	c.
$\dddot{Si}$	67,816	—	—
$\dddot{Al}$	18,217	14,468	—
$\dddot{Fe}$		3,770	—
$\dot{Mn}$	—	0,059	—
$\dot{Mg}$	2,127	2,448	—
$\dot{Ca}$	1,298	1,015	—
$\dot{K}$	—	1,982	—
$\dot{Na}$	—	7,041	—
$\dot{H}$ + Si F³	—	—	1,298

12\. Mit verdünnter Salzsäure digerirt hinterliefsen:

a. 13,6639 Grm. 13,4927 Rückstand = 98,746 pC.

b. 12,9543 „ 12,7802 „ = 98,655 „

26,6182 „ 26,2729 „ Mittel = 98,7005 „

Von einer andern Probe bei verschiedener Dauer der Digestion:

1,796	liefsen 1,756	Rückstand	= 97,755	pC.
1,5186	„ 1,487	„	= 97,918	„
8,2103	„ 8,0693	„	= 98,217	„
		Mittel	97,963	„

Als Mittel dieser beiden mittleren Werthe ergiebt sich 98,334 pC.

13. Die bei a und b (Bel. 12) aufgelösten 0,345 Grm. lieferten: 0,0095 T̈i; 0,133 Äl; 0,1019 F̈e; 0,079 Ċa C̈; 0,018 Ṁg; 0,091 K Pt Cl_3; 0,228 Na Cl.

0,4325 Grm. des Schiefers IV verloren beim Glühen 0,0065, mithin verlieren 26,6182 Grm. (Bel. 12 a, b) 0,400 Grm. Hierin sind 26,2729 Grm. B enthalten, welche beim Glühen 0,3903 verlieren müssen (Bel. 14), also sind in den analysirten 0,345 Grm. A. 0,0097 Ḣ enthalten.

14. a. 1,4583 Grm, mit Ṅa C̈ aufgeschlossen lieferten: 1,055 S̈i; 0,0592 F̈e; 0,202 Äl; 0,0014 T̈i; 0,009 Ċa C̈; 0,0122 Mg^2 P̈.

b. 1,0195 mit F H aufgeschlossen lieferten: 0,135 Äl; 0,0452 F̈e; 0,001 T̈i; 0,003 Ċa C̈; 0,0087 Mg^2 P̈; 0,1632 schwefelsaure Alkalien mit 0,0826 S̈.

c. 0,551 Grm. verloren beim Glühen 0,008.

	a.	b.	c.	Mittel
S̈i	72,328	—	—	—
T̈i	0,109	0,101	—	0,105
Äl	13,872	13,249	—	13,560
F̈e	4,016	3,992	—	4,004
Ṁg	0,298	0,304	—	0,303
Ċa	0,346	0,165	—	0,255
K̇	—	4,851	—	—
Ṅa	—	3,152	—	—
Glühverlust	—	—	1,393	—
O vom F̈e	0,457	0,443	—	—

15. a. 1,820 Grm. mit $\dot{Na}\ddot{C}$ aufgeschlossen lieferten 1,620 $\dddot{Si}$.

b. 0,600 Grm. mit $\dot{Na}\ddot{C}$ aufgeschlossen lieferten 0,535 $\dddot{Si}$ und 0,036 $\dddot{\bar{Al}}$.

c. 1,149 Grm. mit F H aufgeschlossen lieferten :

0,069 $\dddot{\bar{Al}}$; 0,011 $\dddot{\bar{Fe}}$; 0,0218 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$; 0,0028 $\dot{Ca}\ddot{C}$; 0,0555 schwefelsaure Alkalien mit 0,026 $\dddot{S}$.

d. 0,1875 Grm. verloren beim Glühen 0,002. Die geglühte Substanz war röthlich gelb geworden, enthielt also vor der Calcination das Eisen als $\dot{Fe}$.

In 24 ist der $\dddot{Si}$- und $\dddot{\bar{Al}}$gehalt der mittlere Werth der beiden Bestimmungen, denn es ist

	in a.	in b.	in c.
$\dddot{Si}$	89,019	89,166	—
$\dddot{\bar{Al}}$	—	6,000	6,005.

16. 1,8317 Grm. mit ($\dot{Na}$, $\dot{K}$) $\ddot{C}$ aufgeschlossen lieferten :

1,4216 $\dddot{Si}$; 0,0128 $\ddot{Ti}$; 0,1782 $\dddot{\bar{Al}}$; 0,0545 $\dddot{\bar{Fe}}$; 0,0145 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$; 0,0367 $\dot{Ca}\ddot{C}$.

1,091 Grm. mit $\dot{Ba}\dot{H}$ aufgeschlossen lieferten :

0,1640 Pt K Cl_3 und 0,067 Na Cl.

0,6465 Grm. verloren beim Glühen 0,005.

17. 0,2629 Grm. lieferten 0,179 $\dddot{Si}$; 0,0475 $\dddot{\bar{Al}}$ und Spuren von $\dddot{\bar{Fe}}$; 0,0025 $\dot{H}$.

0,4483 Grm. verloren beim Glühen 0,0053.

0,4414 Grm. geglühte Substanz = 0,4466 ungeglühte lieferten mit F H aufgeschlossen :

0,0877 $\dddot{\bar{Al}}$; 0,0022 $\dot{Ca}\ddot{C}$; 0,0028 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$; 0,1141 schwefelsaures Alkali mit 0,0646 $\dddot{S}$; diese würden 0,0514 $\dot{Na}$ erfordern, also ist kein Kali vorhanden.

18. 0,7763 Grm. mit $\dot{Na}\ddot{C}$ aufgeschlossen lieferten :

0,4427 $\dddot{Si}$; 0,1208 $\dddot{\bar{Al}}$; 0,086 $\dddot{\bar{Fe}}$; 0,0896 $\dot{Ca}\ddot{C}$; 0,020 $\dot{Mg}^2\ddot{\bar{P}}$.

0,2377 verloren beim Glühen 0,004.

1,334 Grm.	mit ClH	gekocht	brachten	0,010	Kupfer	in	Lösung
1,060 „	„ „	„	„	0,011	„	„	„
1,187 im Mittel				0,0105 im Mittel.			

19. 0,242 Grm. verloren beim Glühen 0,017.

0,211 Grm. geglühte Substanz = 0,225 ungeglühte lieferten: 0,1364 S̈i; 0,0642 Ä̶l mit etwas F̈e; 0,010 Ċa C̈; 0,008 Ṁg² P̈.

Analyse von roher Soda;

von *B. Unger.*

Im Februar 1851 empfing ich von Ringkuhl bei Grofs-Almerode eine Quantität roher Soda in verpichten Flaschen. Sie war in Stücke zerschlagen und noch heifs in die Flaschen gefüllt. Als ich dieselben öffnete, drang mit Geräusch Luft in dieselben, ein Zeichen, dafs der Verschlufs dicht gewesen war. Die rohe Soda bildete poröse Stücke von rein grauer Farbe, in denen man glänzende Kohlenstückchen wahrnahm. An einem kalten und trockenen Tage wurden davon beinahe 1000 Grm. in einem sehr tiefen eisernen Mörser in ein grobes Pulver verwandelt (Pulver a). Von diesem wurde ein Theil im Porcellanmörser zum feinen Pulver zerrieben (Pulver b). Zum Grobpulvern braucht man nur kurze Zeit, zum Feinpulvern wegen der Gegenwart vieler kleinen harten Körner eine bei weitem längere Zeit. Ich würde zu meinen Versuchen immer das grobe Pulver angewandt haben, da es nur eine unwägbare Menge Wasserdampf aus der Luft absorbirt haben konnte; aber die Art des Versuchs machte oftmals ein feines Pulver zur nothwendigen Bedingung. Durch einen Versuch, den ich in der Folge mittheilen werde, fand ich, dafs je 100 Grm. des Pulvers b

0,9486 Grm. Feuchtigkeit enthielten, welche im Pulver a fehlten.

Um die Quantität von Alkali, welche beim Auslaugen gewonnen werden kann, zu bestimmen, schüttelte ich rohe Soda in einem verkorkten Kolben mit vielem Wasser von 10° C. und filtrirte am andern Tage die Auflösung ab. Den Rückstand wusch ich so lange mit Wasser, bis in dem Filtrate eine Spur von Kalksalz auftrat. Das Filtrat wurde verdampft, wobei es sich mit Kohlensäure sättigte, und der Rückstand in einem Platintiegel so lange heftig geglüht, bis sein Gewicht nahezu constant war (es völlig constant zu erhalten ist, wie ich später zeigen werde, besonders wegen der Gegenwart von Kieselsäure und Thonerde sehr zeitraubend). Die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst und ihr Alkaligehalt nach Gay-Lussac's Methode alkalimetrisch bestimmt:

rohe Soda vom Pulver b		rohe Soda vom Pulver a		Lösliches	
8,599 Grm.	oder	8,5174 Grm.	gaben	3,4577 Grm.	

Diese wurden von 31,04 CC. einer Schwefelsäure gesättigt, von welcher 10 CC. 1,016 Grm. reinen kohlensauren Natrons sättigten, d. h. 8,5174 Grm. roher Soda gaben durch kaltes Auslaugen ungefähr 3½ Grm. oder 40½ pC. einer 91 procentigen Soda.

Es wären in der rohen Soda folgende 24 einfache Körper enthalten, deren Aequivalente (nach L. Gmelin) ich beifüge:

Sauerstoff	8	Kalium	39,2	Tantal	185
Wasserstoff	1	Natrium	23,2	Molybdän	48
Kohlenstoff	6	Barium	68,6	Mangan	28
Phosphor	31,4	Calcium	20	Blei	104
Schwefel	16	Magnium	12	Eisen	27
Chlor	35,4	Aluminium	27,4	Kobalt	29,5
Fluor	18,7	Silicium	15	Nickel	29,5
Stickstoff	14	Titan	24	Kupfer	32.

1. *Bestimmung der Kohle, mehrerer Basen und Säuren.*

20,699 Grm. roher Soda vom Pulver a wurden mit Salzsäure zersetzt, es entwich Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgas. Die Masse wurde in einer Platinschale zur Trockniſs gebracht, der Rückstand bei 150° C. erhitzt, erst mit Salzsäure, später mit Wasser übergossen, und filtrirt. Das Ungelöste wurde möglichst vom Filtrum *) getrennt und mit kohlensaurem Natron gekocht, dabei entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff. Die Auflösung war vollkommen farblos, was ich deſswegen erwähne, weil sich Braunkohle, die später gewogen wurde, in diesem Rückstande befand. Das Filtrum wurde verbrannt und die Asche zur kochenden Lösung gefügt. Was sich in dem kohlensauren Natron nicht löste, wurde auf einem Filtrum gesammelt, gut ausgewaschen, dann vom Filtrum genommen und in einen Platintiegel geschüttet; das Filtrum wurde verbrannt und die Asche zu dem übrigen in den Tiegel gethan. Der Inhalt wog, bei 160° C. getrocknet, 0,6944 Grm. Dieſs war Kohle, Sand und Masse von der Soole des Sodaofens. Sie wurden so lange bei Luftzutritt geglüht bis das Gewicht des Rückstandes constant war, dieser wog 0,1532 Grm. Der Glühverlust, welcher den Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff der Braunkohle angiebt, betrug

0,5412 Grm.

Die 0,1532 Grm. Rückstand wurden im Stahlmörser gepulvert und davon 0,1237 Grm. mit Fluſssäure behandelt. Der Rückstand, mit Schwefelsäure und endlich mit kohlensaurem Ammoniak bis zu constantem Gewichte geglüht, wog 0,0888 Grm.

Aus diesen erhielt ich

---

*) Die Filtra wurden lufttrocken gewogen und das Gewicht der Asche berechnet. Diese wog 0,26 pC. vom Gewicht des lufttrocknen Papiers.

von 0,1237 Grm.

kohlensaure Kalkerde	0,0137 Grm.
pyrophosphorsaure Talkerde	0,0094
Chlornatrium	0,0323
Eisenoxyd	0,0100
Thonerde, phosphorsäurehaltig	0,0108
Titansäure	0,0058

also von 0,1532 Grm.

0,017 Grm.	CaO, CO_2
0,0117	$2 MgO, PO_5$
0,04	$Na\ Cl$
0,0124	$Fe_2\ O_3$
0,0127	$Al_2\ O_3$
0,0072	$Ti\ O_2$

oder von 0,1532 Grm.

Kalkerde	0,0095 Grm.
Talkerde	0,0042
Natron	0,0213
Eisenoxyd	0,0124
Thonerde	0,0127
Titansäure	0,0072
	0,0673 Grm.

Das an 0,1532 Grm. fehlende ist die Kieselsäure, welche mit Flufssäure verjagt war : es sind

0,0859 Grm. $Si\ O_2$.

Die Hauptmenge der in der rohen Soda enthaltenen Kieselsäure war, wie gesagt, von dem eben abgehandelten Rückstande durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getrennt. Die Auflösung wurde mit Salzsäure übersättigt und im Wasserbade zur Trocknifs gebracht. Die ausgeschiedene Kieselsäure wog nach dem Waschen, Trocknen und Glühen 0,9677 Grm. Diese liefsen nach successiver Behandlung mit Flufssäure, Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak einen Rückstand von 0,0067 Grm. aus schwefelsaurem Natron und Eisenoxyd mit Thonerde bestehend. Wasser löste daraus 0,004 Grm. schwefelsauren Natrons und liefs 0,0027 Grm. thonerdehaltigen Eisenoxyds zurück; diese letzteren wurden der

später erhaltenen Hauptmenge von Eisenoxyd und Thonerde hinzugefügt und dann erst geschieden. Die 0,004 Grm. schwefelsauren Natrons entsprechen 0,0017 Grm. Natrons, in dieser Form war es offenbar mit der Kieselsäure verbunden. Nach Abzug von Natron, Eisenoxyd und Thonerde bleiben für die reine Kieselsäure

$$0{,}9633 \text{ Grm. } Si\,O_3$$

übrig.

Ich wende mich zur Untersuchung des Theiles der rohen Soda, welcher nach Behandlung mit überschüssiger Salzsäure, nach dem Abdampfen zur Trocknifs und Erhitzen bei 150° C. von Salzsäure gelöst wurde. Die Auflösung wurde stark verdünnt und siedend mit einer Auflösung von Chlorbarium versetzt. Es entstand nicht sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, sondern erst später. Er wog nach dem Glühen und Ausziehen mit siedender Salzsäure 0,074 Grm., entsprechend

$$0{,}0254 \text{ Grm. } SO_3.$$

Das Filtrat vom ursprünglich gefällten schwefelsauren Baryt wurde zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Barytsalzes mit Schwefelsäure in kleinem Ueberschufs versetzt und vom ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak schwach übersättigt; der Niederschlag enthielt die Hauptmenge von Thonerde und Eisenoxyd. Er wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak niedergeschlagen (das Filtrat nenne ich a). Zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde wurde das Gemenge ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, darauf mit einem Ueberschufs von kaustischer Natronlösung gekocht. Nachdem diese Operation dreimal wiederholt war, wurde das Eisenoxydhydrat abfiltrirt und geglüht, es wog 0,2421 Grm. Die Thonerde wurde aus den vereinigten und mit Salzsäure übersättigten Filtraten durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen (das Filtrat nenne ich b). Sie

liefs nach dem Glühen eine zart apfelgrüne Farbe und wog 0,2581 Grm. Beide aber, das Eisenoxyd und die Thonerde, waren nicht rein. Das Eisenoxyd löste sich nicht vollständig in siedender Salzsäure. Es blieb ein Pulver ungelöst, welches abfiltrirt wurde. Nach dem Glühen war es weifs und bestand aus Kieselsäure :

0,0425 Grm. SiO_3.

Das Filtrat, welches das salzsaure Eisenoxyd enthielt, wurde verdünnt, mit Ammoniak möglichst neutral gemacht und mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt. Nach so oft wiederholtem Glühen, bis das Gewicht constant war, wog das Eisenoxyd 0,2193 Grm. Es löste sich in Salzsäure ohne einen Rückstand von Kohle, aber es hielt noch ein wenig Phosphorsäure. Nach Ausscheidung des Eisens durch Schwefelammonium, Behandlung des Filtrates mit kohlensaurem Natron, Verdampfen und Glühen, und endlich nach Uebersättigung der alkalischen Masse erst mit Salzsäure, darauf mit Ammoniak, bekam ich mit schwefelsaurer Talkerdelösung nach längerem Stehen Kryställchen von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, welche nach dem Glühen 0,0029 Grm. pyrophosphorsaurer Talkerde gaben, entsprechend

0,002 Grm. PO_5.

Das Schwefeleisen wurde mit Königswasser behandelt, darauf mit Weinsäure, Ammoniak und Schwefelammonium; das Filtrat gab, verdampft und mit Salpeter geglüht, ein molybdänhaltiges Kupferoxyd,

0,001 Grm. CuO,

und eine kupferhaltige Molybdänsäure

0,0058 Grm. MoO_3.

Das Filtrat vom bernsteinsauren Eisenoxyd gab etwas Manganoxydoxydul, wahrscheinlich eine Spur Nickel und Kupfer haltend,

0,0034 Grm. Mn_3O_4,

ferner etwas kohlensaure Kalkerde,

0,0078 Grm. CO_2, CaO,

und mit phosphorsaurem Ammoniak eine Spur von Talkerdesalz, welche aber nicht für sich bestimmt, sondern später mit andern Spuren derselben Verbindung vereinigt und dann erst gewogen wurde. Zieht man diese fremden Körper, deren Gesammtmenge (die kohlensaure Kalkerde als Kalkerde berechnet) 0,0276 Grm. beträgt, von der Quantität des unreinen Eisenoxyds ab, so bleiben für das reine Eisenoxyd

0,2145 Grm. Fe_2 O_3

übrig.

Das Filtrat a vom Gemenge aus Thonerde- und Eisenoxydhydrat wurde verdampft. Der Rückstand gab nach dem Glühen noch

0,0025 Grm. CO_2, CaO,
0,0052 PO_5, 2 MgO und
0,0043 Fe_2 O_3,

welches eine Spur von Kupferoxyd enthielt.

Ich führte an, dafs auch die erhaltene Thonerde nicht rein war. Die 0,2581 Grm. wurden längere Zeit mit heifser Salzsäure behandelt, welche aber nur einen Theil davon und zwar mit gelber Farbe löste. Der ungelöste war nicht gefärbt, er wog nach dem Glühen 0,0201 Grm. und verflüchtigte sich mit Flufssäure bis auf 0,0011 Grm., welche Thonerde waren. Mithin waren der Thonerde

0,019 Grm. Si O_3

beigemischt. Die salzsaure Lösung der Thonerde hielt nun noch Phosphorsäure, Eisen- und Kupferoxyd. Sie wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Nach dem Trocknen wurde die Thonerde mit Kieselsäure und kohlensaurem Natron in dem von Berzelius vorgeschlagenen Verhältnifs geglüht. Die Masse war türkisblau und färbte sich beim Digeriren mit Wasser bräunlich, vielleicht von etwas Mangan. Was sich im Wasser löste, wurde vom Ungelösten durchs Filtrum geschieden.

Die Auflösung, zur Abscheidung der Kieselsäure mit überschüssiger Salzsäure zur Trockniſs verdampft, trat an Salzsäure ein wenig Thonerde ab. Sie wurde deſshalb mit Weinsäure versetzt, darauf mit überschüssigem Ammoniak und endlich mit schwefelsaurer Talkerdelösung. Es erfolgte nicht sogleich, sondern erst nach einigen Stunden eine Ausscheidung des phosphorsauren Doppelsalzes. Ich erhielt 0,0063 Grm. pyrophosphorsaurer Talkerde, entsprechend

$$0{,}0044 \text{ Grm. } PO_5.$$

Diese gab mit Salpetersäure und molybdänsaurem Ammoniak das citrongelbe Pulver, welches die Phosphorsäure anzeigt. Das kieselsaure Thonerde-Natron, welches bei der Behandlung mit Wasser ungelöst blieb, wurde mit Salzsäure zersetzt. Schwefelwasserstoff fällte aus der Auflösung eine Spur von Schwefelkupfer, und Schwefelammonium, nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak, etwas Schwefeleisen. Dieſs gab, durch Glühen in Eisenoxyd verwandelt,

$$0{,}0041 \text{ Grm. } Fe_2\,O_3.$$

Zieht man diese fremden Körper, deren Gesammtmenge 0,0275 Grm. beträgt, von den anfänglich erhaltenen 0,2581 Grm. unreiner Thonerde ab, so bleiben für die reine Thonerde

$$0{,}2306 \text{ Grm. } Al_2\,O_3$$

übrig.

Das Filtrat b von der Thonerde lieſs beim Abdampfen einen bedeutenden Rückstand, welcher namentlich die ganze Menge des Natronsalzes enthielt, womit die Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd bewerkstelligt war, aber dieser Rückstand hielt auſserdem etwas Kieselsäure, Thonerde- und Kalksalz. Nach dem Abdampfen zur Trockniſs, Befeuchten mit Salzsäure und Uebergieſsen mit Wasser blieben 0,0071 Grm. ungelöst, sie bestanden aus Kieselsäure,

$$0{,}0071 \text{ Grm. } SiO_3.$$

Aus dem Filtrat wurden weiter erhalten:

0,0038 Grm. Al_2O_3,
0,007 CaO, CO_2.

Die rohe Soda war zu Anfang mit Salzsäure zerlegt. Die Auflösung war dann durch ein Barytsalz von Schwefelsäure befreit, darauf war der Ueberschufs des Barytsalzes durch Schwefelsäure entfernt. Hierauf war in dem Filtrate durch Ammoniak ein Niederschlag erzeugt: diefs Alles habe ich abgehandelt.

Die ammoniakalische Auflösung, welche von diesem Niederschlage abfiltrirt war, enthielt die Hauptmenge von Calcium, Magnium und Natrium; sie wurde mit einem Ueberschufs von oxalsaurem Ammoniak versetzt und dadurch oxalsaure Kalkerde niedergeschlagen. Diese wurde nach dem Auswaschen und Trocknen heftig geglüht. Das so erhaltene Gemenge von kohlensaurer und kaustischer Kalkerde wurde in Salzsäure gelöst. Die Auflösung wurde mit Ammoniak übersättigt, zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Die kohlensaure Kalkerde, gewaschen und bei 210° C. getrocknet, wog 14,632 Grm. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich vermittelst oxalsauren Ammoniaks nach bekanntem Verfahren noch 0,4312 Grm. kohlensaurer Kalkerde. Beide Quantitäten waren nicht rein; die erstere gab, in Salpetersäure gelöst und mit Alkohol versetzt, 0,4532 Grm. schwefelsaurer Kalkerde und beim Vermischen des vom Alkohol durch Erhitzen befreiten Filtrats mit salpetersaurem Silberoxyd 0,0128 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0049 Grm. Chlorcalciums; die letztere, aus dem oxalsauren Salze, gab 0,0247 Grm. schwefelsaurer Kalkerde. Das Gesammtgewicht der unreinen kohlensauren Kalkerde betrug 15,0632 Grm. Es waren in derselben 0,4779 Grm. schwefelsaurer Kalkerde enthalten und 0,0049 Grm. Chlorcalciums. Hieraus folgt, dafs, wenn alle Kalkerde als reine

kohlensaure gewogen wäre, ihr Gewicht hätte betragen müssen

14,9362 Grm. CaO, CO_2.

Das ansehnliche salmiakreiche Filtrat von der zuletzt niedergeschlagenen oxalsauren Kalkerde wurde verdampft, der Rückstand geglüht. Was übrig blieb, war frei von Alkali, gab aber noch

0,022 Grm. SiO_3
0,0066 CaO, CO_2
0,0175 $2\,MgO, PO_5$.

Das Filtrat von der im Anfang niedergeschlagenen oxalsauren Kalkerde enthielt die Hauptmenge des Natriums und Magniums. Es wurde verdampft und vorsichtig geglüht bis zur Entfernung aller ammoniakalischen Salze. Der Rückstand wurde mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und geglüht. Er wurde darauf in Wasser gelöst, von etwas ausgeschiedener Kieselsäure befreit,

0,0084 Grm. SiO_3,

und mit einem Ueberschufs von essigsaurer Baryterdelösung versetzt. Nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde wurde die Lösung, welche nun essigsaure Salze enthielt, verdampft und geglüht. Aus dieser Masse zog Wasser die Alkalien an Kohlensäure gebunden und etwas Talkerde aus; im Rückstande befand sich Talkerde und kohlensaure Baryterde. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure zersetzt, mit Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak vermischt: ich erhielt

0,1342 Grm. $2\,MgO, PO_5$.

Das Filtrat gab, nach einander mit essigsaurem Bleioxyd und kohlensaurem Ammoniak im Sieden behandelt, eine Flüssigkeit, welche nach dem Uebergiefsen mit Salzsäure, Abdampfen und vorsichtigem Glühen des Rückstandes 9,27 Grm. alkalische Chlormetalle lieferte. Diese gaben, in Wasser gelöst, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und zur Trockniſs verdampft

einen in Alkohol unlöslichen Rückstand von Chlorplatinkalium im Gewicht von 0,1174 Grm., entsprechend

0,0359 Grm. K Cl.

Hiernach stellt sich die Quantität des Chlornatriums fest auf

9,2341 Grm. Na Cl.

Das Gemenge aus kohlensaurer Baryterde und Talkerde wurde in Salzsäure gelöst und die Baryterde aus der Auflösung durch Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat gab (0,245 Grm. kohlensaurer Kalkerde, welche aber 0,0044 Grm. schwefelsaurer Kalkerde enthielten, also)

0,2438 Grm. CaO, CO_2

und mit phosphorsaurem Ammoniak

0,3439 Grm. 2 MgO, PO_5.

Die gesammte schwefelsaure Baryterde, welche ich im Laufe der Analyse erhielt, wurde geglüht. Nun liefsen sich durch siedende Salzsäure einige Salze entfernen, die für sich in Wasser auflöslich sind; ich erhielt

0,059 Grm.	CaO, CO_2
0,026	2 MgO, PO_5
0,0956	Na Cl
0,0194	K Cl
0,0055	CuO
0,0096	Si O_3,

welche letztere eine Spur von Thonerde, Mangan- und Eisenoxyd hielt. Die mit Salzsäure ausgezogene schwefelsaure Baryterde gab nach dem Schmelzen mit Soda noch

0,0566 Grm. CaO, CO_2

und eine Spur von pyrophosphorsaurer Talkerde.

In den bei Gelegenheit der Trennung der Talkerde von den Alkalien erhaltenen Bleiniederschlägen konnte ich nach Zersetzung durch Schwefelwasserstoff Alkalien und Erden in wägbaren Quantitäten nicht nachweisen.

Die meiste pyrophosphorsaure Talkerde, welche ich erhielt, war manganhaltig, aber es gelang mir nicht, beide Körper zu scheiden.

Rohe Soda vom Pulver a.

20,699 Grm. gaben:

9,3697 Grm.	Na Cl	oder 3,7095 Grm.	Na	oder 17,9211	pC.
0,0553	K Cl	0,0291	K	0,1406	
0,5161	$2MgO, PO_5$	0,1112	Mg	0,5372	
15,3365	CaO, CO_2	6,1346	Ca	29,6372	
0,0065	Cu O	0,0052	Cu	0,0251	
0,0058	MoO_3	0,0035	Mo	0,0169	
0,0024	Mn_3O_4	0,0017	Mn	0,0082	
0,2353	Fe_2O_3	0,1629	Fe	0,7870	
0,2471	Al_2O_3	0,1317	Al	0,6363	
1,1278	SiO_3	0,5457	Si	2,6364	
0,0072	TiO_2	0,0043	Ti	0,0208	
0,0064	PO_5	0,0028	P	0,0135	

Ich glaubte auf diesen Versuch einen zweiten folgen lassen zu müssen, der frei wäre von einigen Fehlerquellen, welche dieser Versuch einschliefst.

1) Die Kieselsäure, welche bei dem in Salzsäure unlöslichen Sodarückstande blieb, wurde mit kohlensaurem Natron gekocht und es ist möglich, dafs dadurch Natron in den Rückstand kam, welches nicht hineingehörte und den Natriumgehalt zu hoch ausfallen liefs.

2) Das kaustische Natron, welches zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde diente, hielt eine Spur von Kieselsäure und eine noch schwächere von Thonerde. Da aber die Quantität des kaustischen Natrons grofs war, so kann leicht die Menge des erhaltenen Siliciums und Aluminiums zu grofs ausgefallen seyn.

3) Dafs der Gang des ersten Versuchs nicht der zweckmäfsigste war, geht schon daraus hervor, dafs ich im Laufe des folgenden mehrere Körper auffand, die mir in dem ersten entgangen waren. Ueberhaupt verdient der folgende Versuch ein gröfseres Vertrauen, weil ich mehr Rücksicht auf alle Körper nahm, welche in der Uebersicht aufgeführt sind. Ich werde defshalb auch auf das Resultat des folgenden Versuchs hauptsächlich verweisen.

4) Man mufs die Schwefelsäure in einer besondern Portion bestimmen, weil man sonst bei Abscheidung des überschüssig zugesetzten Barytsalzes in der Regel eine viel gröfsere Quantität von Schwefelsäure hineinbringt, als die rohe Soda enthält. Dadurch wird die Bestimmung des Calciums erschwert. Verbürgen will ich es nicht, aber es scheint mir, als ob unter gewissen Umständen bei Gegenwart von vieler schwefelsauren Kalkerde in der ammoniakalischen Lösung durch oxalsaures Ammoniak nur ein Theil der Kalkerde gefällt würde, während ein ziemlich grofser Theil davon in Auflösung bliebe.

Auf die Reinheit der Reagentien habe ich besonders Rücksicht genommen.

II. 39,375 Grm. roher Soda vom Pulver a wurden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure längere Zeit kalt behandelt. Das Ungelöste wurde auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen. Es wurde vom Filtrum abgespült und mit Schwefelammonium behandelt, welches dabei eine dunklere Farbe annahm. Die Lösung war, auf ein kleines Volum gebracht, braun. Sie wurde heifs mit Essigsäure gefällt, aus dem Niederschlage konnte ich kupferoxydhaltiges Kobaltoxydul darstellen und eisenhaltiges Schwefelmolybdän:

0,0024 Grm. 4 CoO, Co_2O_3
0,0013 Mo S_2.

Das essigsaure Filtrat aber liefs nach dem Abdampfen und Glühen mit etwas Schwefelsäure noch 0,0502 Grm., welche neutral reagirten. Durch Flufssäure wurden daraus

0,035 Grm. Si O_3

entfernt, der Rückstand (0,0152 Grm.) gab

(0,0016 Grm. CaO, CO_2) *)
0,0015 2 MgO, PO_5
0,0124 KO, SO_3,

welches letztere ein wenig Natron enthielt.

*) Das Einklammern eines solchen in die Mitte gerückten Körpers bedeutet, dafs er nicht mitgezählt, weil er nicht rein

Wir haben eben die Körper betrachtet, welche Schwefelammonium aus dem Rückstande aufgelöst hatte, der bei der Behandlung der rohen Soda mit verdünnter Salzsäure zurückgeblieben war; wir wollen uns jetzt zu dem mit Schwefelammonium ausgelaugten Rückstande wenden, welcher namentlich die unverbrannte Kohle, Sand, Theile von der Sohle des Ofens und ausgeschiedene Kieselsäure enthielt. Er wurde mit Königswasser längere Zeit erhitzt, dabei färbte sich die Auflösung durch zerstäubte Kohle tief braun; nach Hinzufügung von etwas Schwefelsäure zur sicheren Abscheidung eines etwaigen Bleigehaltes wurde sie mit Wasser verdünnt und filtrirt. Das Filtrat liefs nach dem Abdampfen und Glühen, erst für sich, dann mit kohlensaurem Ammoniak, 0,1574 Grm. Das Gewicht blieb bei successiver Anwendung von Flufssäure, Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak constant, mithin fehlte in diesem Rückstande die Kieselsäure. Er war zum gröfsten Theil in verdünnter Salzsäure löslich, das Ungelöste war von gelbbrauner Farbe und löste sich in schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali ruhig, nach dem Erkalten war die Masse fast farblos. Diese löste sich klar in kaltem Wasser, die Lösung wurde durch Kochen pulverig citrongelb gefällt. Dieser Niederschlag, nach dem Glühen hellockergelb, wog 0,0116 Grm.; er gab vor dem Löthrohr die Reactionen der eisenhaltigen Titansäure. Aus dem Filtrat wurden 0,0135 Grm. Eisenoxyd niedergeschlagen, welche eine Spur von Mangan enthielten:

$$\begin{array}{ll} 0{,}0116 \text{ Grm. } & Ti\,O_2 \\ 0{,}0135 & Fe_2\,O_3. \end{array}$$

Eisenoxyd und Titansäure waren also bei Behandlung des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure nicht aufgelöst worden, doch

---

ist; erst nach seiner Reinigung wird er ohne [illegible] erscheinen.

die Lösung enthielt ebenfalls noch kleine Quantitäten von beiden, daneben auch Kalkerde, Talkerde, Kali, Natron, Thonerde und eine Spur von Kupferoxyd. Ich schied daraus Eisenoxyd, Thonerde, Titansäure und Kalkerde ab (ich will sie mit a bezeichnen), löste sie in Salzsäure und fügte diese Lösung Producten hinzu, die ich im weiteren Verlaufe der Arbeit analysirte und wog. Talkerde, Kali und Natron (die ich mit b bezeichne) wurden ebenfalls erst geschieden, nachdem sie mit einer anderen Quantität der genannten Basen vereinigt worden waren.

Es sind nun von dem ausgelaugten Sodarückstande noch der Sand, einzelne Theile von der Soole des Ofens, überhaupt diejenigen Körper zu betrachten übrig, welche der auflösenden Wirkung des Königswassers widerstanden hatten. Dieser Rückstand hielt nun freilich schwefelsaures Bleioxyd, aber in höchst unbedeutender Menge. Es wurde durch essigsaures Ammoniak ausgezogen; die Lösung war durch zersetzte Kohle dunkelbraun, sie wurde verdunstet, der Rückstand mit kohlensaurem Natron geglüht und das kohlensaure Bleioxyd abfiltrirt, mit dem Filtrum geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, wieder geglüht und gewogen. Ich erhielt

$$0,0054 \text{ Grm. PbO},$$

aber es war nicht rein, denn ich konnte darin Kalk- und Talkerde nachweisen. Vor dem Löthrohr auf Kohle gab es metallisches Blei. — Der mit essigsaurem Ammoniak ausgelaugte Sodarückstand wurde nun so lange geglüht, bis die Kohle verbrannt war. Er wog 0,9381 Grm., nach Behandlung mit Flusssäure u. s. w. 0,0515 Grm., es hatten sich also

$$0,8866 \text{ Grm. } SiO_3$$

verflüchtigt. Der Rückstand wurde in starker siedender Salzsäure gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es entstand ein gelblicher Niederschlag, welcher,

abfiltrirt und geglüht, 0,0061 Grm. weg. Er bestand aus eisenhaltiger Titansäure:

0,0061 Grm. TiO_2.

Das Filtrat enthielt Kalkerde, Talkerde, Kali, Natron, Thonerde, Eisenoxyd, Titansäure und Spuren von Nickel und Mangan. Es wurde mit demjenigen vereinigt, welches ich mit a bezeichnet habe, und analysirt. Ich erhielt

0,0084 Grm.	Fe_2O_3
(0,0417	CaO, CO_2)
(0,0125	Al_2O_3)
0,0036	TiO_2
0,0203	$2MgO, PO_5$
0,0239	KCl

Das Eisenoxyd hielt eine Spur Nickel und Mangan, das Chlorkalium äufserst wenig Chlornatrium, und die Titansäure schien mir tantalhaltig zu seyn.

Einen Theil der rohen Soda hatte die verdünnte Salzsäure nicht gelöst, wir haben seine Bestandtheile so eben kennen gelernt; den ungleich gröfseren hatte sie aber gelöst, zu diesem wenden wir uns. Das saure Filtrat wurde mit Ammoniak im Ueberschufs und mit Schwefelammonium versetzt, der schwarze Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Er wurde darauf in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, im Wasserbade zur Trocknifs gebracht, mit Salzsäure durchtränkt, nach einigen Tagen mit Wasser übergossen und filtrirt. Auf dem Filtrum blieb eine etwas unreine Kieselsäure, geglüht 1,0344 Grm. Nach ihrer Vereinigung mit 0,0143 Grm. Kieselsäure, die bei der Bestimmung des Natriums erwähnt und dort mit d bezeichnet werden sollen, liefsen sie, mit Flufssäure u. s. w. behandelt, einen Rückstand von 0,0224 Grm. Daraus berechnen sich für reine Kieselsäure

1,0263 Grm. SiO_3.

Verunreinigt war sie durch

(0,0069 Grm. $Al_2 O_3$)

mit einer Spur von Eisenoxyd, durch

0,0071 Grm. $Ti O_2$,

welche mir tantalhaltig zu seyn schien, und durch 0,0084 Grm. schwefelsaurer Salze der Alkalien und Erden; diese sind indessen nicht besonders geschieden, sondern erst später in Gesellschaft von anderen ähnlichen Resten (ich nenne sie c).

Das Filtrat von der unreinen Kieselsäure wurde mit Citronsäure, Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Das Schwefeleisen, welches hierdurch fiel, wurde mit Königswasser in Oxydsalz verwandelt und dieses, nachdem es mit Ammoniak möglichst neutral gemacht war, mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Ich erhielt nach dem Glühen 0,4112 Grm. unreinen Eisenoxyds. Diese hinterliefsen, in Wasserstoffgas gelinde aber anhaltend geglüht, 0,288 Grm. Eisen oder 0,0033 Grm. mehr, als die Rechnung (Fe = 27) verlangt. Das Eisen löste sich in verdünnter Salpetersäure nur zum Theil, es blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches nach dem Glühen heller und schöner roth als Eisenoxyd war und 0,0173 Grm. wog. Nach Reduction durch Wasserstoffgas war es grau. Dieses unreine Eisen wog 0,0134 Grm., oder 0,0014 Grm. mehr, als die Rechnung für reines Eisen verlangt. Es zeigte, in siedender Salpetersäure gelöst, denn in kalter war es unlöslich, mit molybdänsaurem Ammoniak eine ganz zweifelhafte Spur von Phosphorsäure an, und gab vor dem Löthrohr die Reactionen des titanhaltigen Eisens. Der Gehalt an Titan läfst sich aus obigen Daten nicht richtig berechnen, weil die Titansäure, obgleich sie für sich durch Wasserstoffgas in mäfsiger Glühhitze nicht reducirt wird, doch bei Gegenwart von Eisenoxyd eine partielle Reduction erfahren kann. Unter der Voraussetzung, dafs bei obigem Versuche alles Eisenoxyd zu Eisen reducirt und alle Titansäure unverändert geblieben wäre,

müſsten in den 0,4112 Grm. unreinen Eisenoxyds 0,011 Grm. Titansäure und 0,4002 Grm. Eisenoxyds enthalten gewesen seyn:

0,011 Grm. $Ti\,O_2$
0,4002 $Fe_2\,O_3$.

Das Filtrat mit dem Ueberschuſs von bernsteinsaurem Ammoniak gab 0,004 Grm., die ein Gemenge von Kieselsäure, Titansäure und Tantalsäure zu seyn schienen, und

0,0074 Grm. CuO

nebst einer Spur von Kalk- und Mangansalz.

Das Filtrat von dem titanhaltigen Schwefeleisen wurde zur Trockniſs verdampft und geglüht, der Rückstand war vollkommen weiſs und enthielt die Hauptmenge der Thonerde. Er wog 0,7321 Grm. Er wurde in siedender Salzsäure gelöst, wobei eine unwägbare Menge eines äuſserst feinen weiſsen Pulvers zurückblieb, und mit Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag von unreiner Thonerde wog 0,5397 Grm. Das Filtrat gab

(0,1709 Grm. $CaO,\,CO_2$)

und nach Vereinigung mit b und c

0,0072 Grm. $2\,MgO,\,PO_5$
0,0508 $K\,Cl$
0,0383 $Na\,Cl$.

Die 0,5397 Grm. unreiner Thonerde wurden in siedender Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure gekocht; es entstand ein Niederschlag, so feinpulverig, daſs er theilweise durchs Filtrum lief; er war nach dem Glühen weiſs, mit einem schwachen Stich ins Rothe und wog 0,0077 Grm. Er löste sich in Phosphorsalz in ziemlich groſser Menge und zwar vollkommen, jedoch nicht sehr leicht. Bei einem groſsen Zusatz von der Probe schwamm ein klares Wölkchen in der Perle. Die klare Perle war, mit der oxydirenden Löthrohrflamme behandelt, in der Hitze schwach chlorgelb, nach der Abkühlung farblos. Sie war, mit der reducirenden Flamme behandelt, in der Hitze farblos, nach der Abkühlung zeigte sie eine kaum

bemerkbare weissliche Trübung. Ein Zusatz von Eisenvitriol färbte sie durchaus nicht braun oder blutroth. Mit wenig Soda auf Platindraht verband sich der Körper unter Brausen und färbte die Perle schwach blaugrün, mit mehr Soda schmolz er unter Brausen zum klaren gelblichen Glase, in der inneren Flamme zum schmutzig grünlichen. Von noch mehr Soda wurde die Perle wieder unklar. Der Körper schien mir eine etwas kieselsäurehaltige Tantalsäure zu seyn, der eine Spur von Mangansalz beigemengt war:

0,0077 Grm. $Ta\,O_2$.

Das Filtrat, welches die unreine Thonerde enthielt, wurde mit Alkohol gefällt; der Niederschlag von schwefelsaurer Kalkerde wog geglüht 0,0752 Grm., entsprechend

(0,0309 Grm. $CaO,\ CO_2$).

Die von der schwefelsauren Kalkerde abfiltrirte alkoholische Lösung wurde so lange erhitzt bis der Alkohol fort war, dann mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt. Gab nach dem Glühen 0,4827 Grm. Thonerde. Das Filtrat aber gab noch 0,0054 Grm. Thonerde und

0,0085 Grm. $2\,MgO,\ PO_5$.

Alle Thonerde, welche bis jetzt ausgeschieden war, zusammen 0,5075 Grm., wurde vereinigt, zerrieben, mit reiner Kieselsäure und kohlensaurem Natron gemengt und geglüht, um namentlich die Phosphorsäure zu bestimmen, welche darin war. Die geglühte Masse war von einem Mangangehalt blau. Sie gab 0,0319 Grm. pyrophosphorsaurer Talkerde, entsprechend

0,0204 Grm. PO_5;

ferner 0,0033 Grm. Talkerde, in der Form von pyrophosphorsaurem Salz gewogen

0,0091 Grm. $2\,MgO,\ PO_5$,

endlich

0,0148 Grm. $Fe_2\,O_3$,

welches etwas kupfer- und manganhaltig war. Diese drei Körper, Phosphorsäure, Talkerde und Eisenoxyd, wiegen zu-

sammen 0,0374 Grm.: sie verunreinigten die 0,5075 Grm. Thonerde; es bleiben also für die reinere Thonerde übrig

0,4689 Grm. Al_2O_3.

Die rohe Soda war zu Anfang mit Salzsäure behandelt, zu dem was sich gelöst hatte war Ammoniak und Schwefelammonium gesetzt, es war dadurch ein schwarzer Niederschlag entstanden. Das Filtrat von diesem Niederschlage ist es, welches wir gegenwärtig betrachten wollen, es enthielt die Hauptmenge von Kalk-, Talkerde und Natron.

Das Filtrat wurde mit oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen, die oxalsaure Kalkerde richtig gewaschen, getrocknet, geglüht. Das Gemenge von freier und kohlensaurer Kalkerde wurde mit Salzsäure zersetzt. Die Masse wurde im Wasserbade so viel wie möglich getrocknet, dann mit Wasser übergossen und filtrirt. Es blieb auf dem Filtrum etwas Kieselsäure zurück, geglüht

0,0009 Grm. SiO_3.

Das Filtrat gab, mit kohlensaurem Ammoniak heifs gefällt, einen schweren krystallinischen Niederschlag von kohlensaurer Kalkerde, welcher nach dem Trocknen bei 160° C.

(28,368 Grm. CaO, CO_2)

wog, und die von demselben getrennte Flüssigkeit gab, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, nach bekanntem Verfahren noch

(0,1106 Grm. CaO, CO_2).

Die oxalsaure Kalkerde, welche diese beiden Quantitäten von kohlensaurer Kalkerde lieferte, war indessen nicht rein, die Verunreinigungen befanden sich gröfstentheils in dem zuletzt erhaltenen Filtrate. Aus diesem erhielt ich, nachdem es verdampft und der Rückstand geglüht war,

0,0073 Grm.	SiO_3
(0,5502	CaO, CO_2)
0,0575	2 MgO, PO_5
(0,2476	Na Cl).

Die gesammte bis jetzt erhaltene kohlensaure Kalkerde, zusammen 29,2723 Grm., wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure bei Siedhitze zersetzt und dabei ein Ueberschufs an Säure möglichst vermieden. Die Masse wurde auf dem Sandbade von allem Wasser befreit und mit absolutem Alkohol übergossen. Es blieb ein brauner manganhaltiger Rückstand, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat, nach der Vertreibung des Alkohols in Wasser gelöst, lieferte mit salpetersaurem Silberoxyd 0,0045 Grm. Chlorsilbers, entsprechend 0,0017 Grm. Chlorcalciums, welche der kohlensauren Kalkerde beigemengt waren. Das Filtrat war frei von Mangansalz. Der braune manganhaltige Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen; es blieb bei Behandlung mit Wasser ein Rückstand : das Filtrat von demselben gab nach Behandlung mit Salzsäure und Chlorbariumlösung 0,5257 Grm. schwefelsaurer Baryterde, entsprechend 0,3066 Grm. schwefelsaurer Kalkerde, welche der kohlensauren Kalkerde beigemengt waren; der Rückstand wurde wie oben mit Salpetersäure zersetzt, die Masse, nachdem sie vom Wasser befreit war, mit absolutem Alkohol behandelt. Das Filtrat war frei von Mangan, der braune Rückstand konnte aus salpetersaurer Strontian- und Baryterde bestehen und aus Mangansuperoxyd. Auf dem Filtrum mit Wasser übergossen gab er an dieses 0,0103 Grm. eines Salzes ab, welches nach sehr gelindem Glühen weifs war, sich in Wasser nicht sehr leicht löste und mit Schwefelsäure einen unlöslichen Niederschlag gab. Es färbte die Löthrohrflamme beim Anblasen grün. Wenn dieses Salz reine salpetersaure Baryterde war, so würde daraus folgen, dafs eine Auflösung, welche 10000 Theile Chlorcalciums enthält, 3 Theile schwefelsaurer Baryterde in Auflösung zu halten vermöchte. 0,0103 Grm. salpetersaurer Baryterde entsprechen

0,0078 Grm. BaO, CO_2.

Der manganhaltige Rückstand wurde durch Salzsäure zersetzt, die Lösung war grünlich. Sie lieferte

0,0014 Grm. $Si\ O_3$,
0,0072 $Mn_3\ O_4$,

welches ein wenig Eisen- und eine Spur von Nickeloxyd enthielt, ferner 0,0043 Grm. eines Gemenges von Kobaltoxydoxydul und Nickeloxydul,

0,0043 Grm. $Co_3\ O_4$ und NiO,

mit einer Spur von Mangansalz und endlich etwas manganhaltiges Kupferoxyd :

0,0036 Grm. CuO.

In welcher Form aber waren Mangan, Kobalt, Nickel und Kupfer der kohlensauren Kalkerde beigemengt? Offenbar waren sie anfangs theils als basisch-kohlensaure, theils als oxalsaure Salze niedergeschlagen : die letzteren stellten sich beim Glühen auf bestimmte Oxydationsstufen; die ersteren aber verloren bei 160° C. zunächst ihre Kohlensäure (das Gewicht war bei dieser Temperatur so gut wie constant) und wurden dann in höhere Oxyde verwandelt, aber in welche? Ganz richtig ist es freilich nicht, anzunehmen, dafs in der scharf getrockneten Masse die Metalloxyde in der Form, in der ich sie wog, d. h. in der Form derjenigen Oxyde, in welche die kohlensauren Salze durch schwaches Glühen verwandelt werden, vorhanden waren; aber verantworten kann man es wohl bei ihrer Geringfügigkeit, sie machen ungefähr 0,05 pC. der kohlensauren Kalkerde aus. Bei Berücksichtigung des Schwefelsäure- und Chlorgehalts, sowie der übrigen Verunreinigungen stellt sich das Gewicht der gefundenen kohlensauren Kalkerde auf 29,1666 Grm. fest :

29,1666 Grm. CaO, CO_2.

Das Filtrat von der als oxalsaures Salz niedergeschlagenen Hauptmenge der Kalkerde enthielt die Hauptmenge des Magniums und Natriums. Es wurde verdampft, der Rückstand geglüht.

Die Masse löste sich in Salzsäure vollständig, sie wurde mit Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak versetzt. Die niedergeschlagene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde wog nach dem Glühen 0,8493 Grm. Diese bestanden aber nicht aus reiner pyrophosphorsaurer Talkerde, es zeigte sich, dafs sie auch Alkali und sehr wenig Mangansalz enthielten. In Salzsäure gelöst und mit Bleisalz u. s. w. auf die bekannte Weise behandelt, lieferten sie

(0,0124 Grm. Na Cl).

Es ergab sich später, dafs diese frei von Magnium waren. Aber es wollte mir nicht gelingen den Mangangehalt der pyrophosphorsauren Talkerde zu bestimmen und ebensowenig glückte die Wiederabscheidung der Talkerde als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. Das Natrium konnte dem anfangs erhaltenen Doppelsalze nicht als Chlornatrium beigemengt seyn, dazu ist dieses zu löslich, auch nicht als das bekannte sehr lösliche mikrokosmische Salz: ich halte es für wahrscheinlicher, dafs in dem Niederschlage etwas Natron die Talkerde substituirte, bei welcher Annahme die Unlöslichkeit eine Erklärung fände. Die gefundenen 0,0124 Grm. Chlornatriums entsprechen 0,0283 Grm. pyrophosphorsauren Natrons und es bleiben nach Abzug derselben für die etwas manganhaltige pyrophosphorsaure Talkerde

0,821 Grm. 2 MgO, PO₅

übrig.

Das Filtrat von der ursprünglich erhaltenen unreinen phosphorsauren Ammoniak-Talkerde enthielt die Hauptmenge des Natriums. Es wurde verdampft, der Rückstand geglüht. Was zurückblieb wurde in Wasser gelöst, mit überschüssigem basischessigsaurem Bleioxyd im Sieden vermischt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, das Filtrat mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak heifs gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Trocknifs verdampft. Der Rückstand wog, nachdem er geglüht war, 17,4881 Grm., welche fast nur aus Chlornatrium bestanden;

(17,4881 Grm. Na Cl).

Alle bei der Trennung der Talkerde von den Alkalien ausgeschiedenen Bleisalze wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat wurden noch erhalten

(0,0299 Grm. Na Cl).

Alles dasjenige Chlornatrium, in welchem der Gehalt an Chlorkalium noch nicht bestimmt war, zusammen 17,778 Grm., wurde in angesäuertem Wasser gelöst, dabei blieben

(0,0143 Grm. $Si\,O_3$)

zurück, die ich mit d bezeichne und deren Zerlegung ich schon früher angeführt habe; dann wurde die Auflösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und etwas molybdänhaltiges Schwefelkupfer niedergeschlagen, welches nach hinlänglichem Glühen 0,0008 Grm. wog:

0,0008 Grm. CuO und $Mo\,O_3$.

Ich glaube einen meſsbaren Fehler nicht zu begehen, wenn ich die Summe dieser Verunreinigungen einfach von dem Gewicht des Chlornatriums abziehe. Das Filtrat von dem Niederschlage der Schwefelmetalle hielt alsdann nur 17,7629 Grm. an alkalischen Chlormetallen. Diese gaben, in vollkommen neutrale schwefelsaure Salze verwandelt, 21,5704 Grm. Das sind aber 0,0118 Grm. mehr, als die Rechnung verlangt für den Fall, daſs die Masse aus reinem Natronsalze bestand. Dieser Versuch scheint zu zeigen, daſs Kali oder eine Basis, welche ein höheres Atomgewicht hat als das Natron, nicht dabei war, wohl aber eine Basis von niedrigerem Atomgewichte. Ob dieſs nun Lithion gewesen, wage ich nicht zu entscheiden. Von Talkerde konnte ich keine Spur weiter finden.

17,7629 Grm. Na Cl.

Rohe Soda vom Pulver a.

39,375 Grm. gaben:

Grm.			Grm.			pC.
17,8012	Na Cl	oder	7,0476	Na	oder	17,8987
0,0858	K Cl		0,0451	K		0,1145
0,9251	$2\,MgO, PO_5$		0,1993	Mg		0,5062
29,1666	CaO, CO_2		11,6666	Ca		29,6295
0,0078	BaO, CO_2		0,0054	Ba		0,0137
0,0054	PbO		0,0050	Pb		0,0127

0,0130 Grm.	CaO und MoO$_3$	circa	0,01	Cu und Mo	circa	0,0254 pC.
0,0067	Co$_2$O$_3$ und NiO		0,0052	Co und Ni		0,0132
0,0072	Mn$_3$ O$_4$		0,0052	Mn		0,0132
0,4319	Fe$_2$ O$_3$		0,2990	Fe		0,7594
0,4689	Al$_2$ O$_3$		0,2499	Al		0,6346
1,9575	Si O$_2$		0,9472	Si		2,4056
0,0991	Ti O$_2$		0,0595	Ti		0,1511
0,0077	Ta O$_3$		0,0068	Ta		0,0173
0,0204	PO$_5$		0,0090	P		0,0228.

III. Um das Gewicht des in dem feinen Pulver b enthaltenen Wassers zu ermitteln, bestimmte ich darin die Quantität des Calciums; dieses macht den dritten Theil vom Gewicht der rohen Soda aus und seine Bestimmung ist mit den kleinsten Fehlern behaftet.

7,6579 Grm. rohe Soda vom Pulver b wurden mit Salzsäure zersetzt. Die Masse wurde im Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit Wasser übergossen und die Auflösung filtrirt. Was zurückblieb wurde so lange geglüht bis die Kohle verbrannt war, dann mit Salzsäure übergossen und darauf im Wasserbade zur Trocknifs gebracht. Der Rückstand wurde mit Wasser übergossen, die Auflösung filtrirt und das Filtrat mit dem zuerst erhaltenen vermischt. Es wurde mit Ammoniak versetzt und der Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurde das Calcium durch oxalsaures Ammoniak niedergeschlagen. Die oxalsaure Kalkerde wurde ausgewaschen, getrocknet und geglüht und das Gemenge aus freier und kohlensaurer Kalkerde in Essigsäure gelöst. Die Auflösung wurde zum Sieden erhitzt und mit kohlensaurem Ammoniak vermischt. Die kohlensaure Kalkerde wog, bei 160° C. getrocknet,

(5,4481 Grm. CaO, CO$_2$).

Die Auflösung, aus welcher sie niedergefallen war, wurde mit oxalsaurem Ammoniak vermischt und die dadurch aus-

geschiedene oxalsaure Kalkerde gewaschen, getrocknet und in kohlensaure Kalkerde verwandelt; diese wog

(0,1519 Grm. CaO, CO_2).

Beide Quantitäten wurden vereinigt und in Salpetersäure gelöst. Auf Zusatz von Alkohol entstand keine Fällung, was die Abwesenheit von schwefelsaurer Kalkerde darthut, und nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der vom Alkohol durch Kochen befreiten Lösung blieb die Flüssigkeit klar, was die Abwesenheit von Chlorcalcium darthut. Nach Abscheidung des Silbers durch Salzsäure wurde die Auflösung erst mit Chlorwasser, dann mit Ammoniak versetzt. Es fiel ein Gemenge von Superoxyden mit Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd. Nach dem Glühen und Behandeln mit Salzsäure blieben 0,005 Grm. Kieselsäure zurück, von diesen stammten indessen 0,0016 Grm. aus den eingeäscherten Filtras, also bleiben als Verunreinigung der kohlensauren Kalkerde

0,0034 Grm. $Si\,O_3$

übrig. Das Filtrat von der Kieselsäure wurde abermals mit Chlorwasser versetzt und mit Ammoniak vermischt, und der braune flockige Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht, er wog 0,0036 Grm. Da er indessen 0,0014 Grm. Thonerde und Eisenoxyd aus den Filtras enthielt, so bleiben als Verunreinigung für die kohlensaure Kalkerde nur

0,0022 Grm.

übrig. Diefs waren Oxyde von Nickel, Mangan und Kobalt. Nach Abzug dieser Verunreinigungen bleiben für die kohlensaure Kalkerde

5,5894 Grm. CaO, CO_2.

Das aus der Auflösung der rohen Soda im Anfang niedergeschlagene Gemenge aus Thonerde- und Eisenoxydhydrat enthielt ein wenig phosphorsaure Kalkerde. Es wurde in Salzsäure gelöst und zur Lösung etwas Schwefelsäure und viel Alkohol gesetzt. Es schied sich schwefelsaure Kalkerde aus, geglüht 0,0201 Grm., entsprechend

0,0148 Grm. CaO, CO_2.

Das an Salmiak und oxalsaurem Ammoniak reiche Filtrat, welches die Alkalien der rohen Soda enthielt, wurde verdampft und der Rückstand geglüht. Die salzsaure Lösung desselben gab mit Ammoniak eine spärliche Fällung und die von dieser abfiltrirte Flüssigkeit gab mit oxalsaurem Ammoniak noch einen Niederschlag von oxalsaurer Kalkerde, welche lieferte

0,0039 Grm. CaO, CO_2.

Der Theil der rohen Soda, welcher der Einwirkung der Salzsäure widerstanden hatte, wurde durch Flufssäure zerlegt. Aus diesem erhielt ich

0,0113 Grm. CaO, CO_2.

Rohe Soda vom Pulver b.

7,6579 Grm. gaben 5,6194 Grm. CaO, CO_2 oder 2,2478 Grm. Ca oder 29,3522 pC.

Das Pulver a gab im Mittel 29,6333 pC. Calcium, das Pulver b dagegen 29,3522 pC. Hieraus folgt, dafs je 100 Grm. des Pulvers b 0,9486 Grm. Feuchtigkeit enthielten, welche beim Pulvern im Mörser aus der Luft angezogen worden waren und im Pulver a fehlten.

IV. *Bestimmung des Schwefels.*

Durch Behandlung von roher Soda mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in einem Kolben, dem ein System von vier anderen, mit derselben oxydirenden Mischung gefüllten, so angefügt war, dafs die entweichenden Gase durch dieselbe hindurch mufsten, erhielt ich nach dem Vermischen der Flüssigkeiten, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Chlorbariumlösung einen Niederschlag, welcher nach dem Waschen, Trocknen, Glühen und Ausziehen mit Salzsäure eine Quantität schwefelsaurer Barylerde gab, welche einem Schwefelgehalte der rohen Soda von 14,71 pC. entspricht. Aber man sah, dafs aus dem letzten Kolben mit der Kohlensäure Chlorschwefel entwich. Als ich den Versuch mit einer gröfseren Anzahl von Kolben widerholte, wurden die Gefäfse durch Explosionen zertrümmert.

Ich erhitzte darauf ein Gemenge von roher Soda mit

Salpeter über der Lampe, es erfolgte eine schwache Verpuffung und es erhob sich einiger Rauch : ich erhielt aus dieser Masse eine Quantität von schwefelsaurer Baryterde, welche einem Schwefelgehalte von 15,31 pC. entspricht.

Mischt man aber die rohe Soda mit Salpeter und vielem Kalihydrat, so erfolgt die Zersetzung allmälig und man erleidet gar keinen Verlust.

5,8707 Grm. roher Soda vom Pulver b, = 5,815 Grm. vom Pulver a, wurden mit ungefähr 8 Grm. Salpeter und 17 Grm. Kalihydrat (beide schwefelfrei, das letztere aus einer Lösung des käuflichen in absolutem Alkohol bereitet) in einer Schale von Silber gemischt und geglüht. Die blasige Masse war an der Oberfläche himmelblau von mangansaurem Salz, sie war also vollständig oxydirt. Sie wurde mit Wasser aufgeweicht, in ein Becherglas gespült und mit Salzsäure zersetzt, der unscheinbare Rest in der Schale wurde in Salzsäure gelöst und der Hauptmasse hinzugefügt. Das Ganze wurde mit vielem Wasser übergossen und einige Tage lang auf dem Sandbade erhitzt, damit alle schwefelsaure Kalkerde aufgelöst würde. Nachdem die Lösung von dem Rückstande, den ich a nennen will, abfiltrirt war, wurde sie siedend mit Chlorbariumlösung gefällt. Die schwefelsaure Baryterde wog nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 6,2805 Grm. Sie enthielt kleine Quantitäten von Kali, Natron, Kalkerde, Kupferoxyd und Eisenoxyd mit Kiesel-, Titan-, Molybdän-, Flufs- und Salzsäure verbunden. Sie wurde mit starker Salzsäure gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde filtrirt (das Filtrat nenne ich b). Die schwefelsaure Baryterde wog nach dem Trocknen und Glühen 6,2684 Grm. :

(6,2684 Grm. BaO, SO_3).

Der Theil der himmelblauen Masse, welchen Salzsäure nicht löste (der Rückstand a), wurde mit Salpeter und Kalihydrat geglüht. Der wässerige Auszug wurde mit Salzsäure zersetzt,

im Wasserbade getroknet. Das Filtrat lieferte mit Chlorbariumlösung

0,0015 Grm. BaO, SO_3.

Der salzsaure Auszug aus der Hauptmenge der schwefelsauren Baryterde (das Filtrat b) war alkalihaltig, gab bei freiwilligem Verdunsten farblose Nadeln von schwefelsaurer Kalkerde und einzelne blaugrüne kleine Krystalle, welche Molybdänsäure und Kupferoxyd enthielten. Nachdem die Masse in heifsem saurem Wasser gelöst war, wurde sie mit Chlorbariumlösung vermischt: ich erhielt

0,0103 Grm. BaO, SO_3.

Die Hauptmenge der schwefelsauren Baryterde, die obigen 6,2684 Grm., wurde mit dem vierfachen Gewicht an kohlensaurem Natron gemengt und die Masse geschmolzen. Nachdem diese einige Tage lang mit Wasser digerirt worden war, wurden die aufgelösten Salze von dem Rückstande (c) abfiltrirt. Das Filtrat wurde in einem Glase mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, wobei weifse Flocken sich ausschieden. Diese lösten sich auch beim Kochen nicht auf und es ist zu bemerken, dafs das Glas an einigen Stellen matt geätzt wurde. Die Masse wurde in einer Platinschale zur Trocknifs gebracht; beim Wiederauflösen in Wasser blieb ein Rückstand, welcher hauptsächlich aus Kieselsäure und Titansäure bestand. Das Filtrat von diesen wurde siedend mit Chlorbariumlösung versetzt und der Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde gewaschen, getrocknet und geglüht, er wog 6,2322 Grm. Da er dicht und hart war, so wurde er im Mörser zerrieben, darauf mit Salzsäure gekocht (das salzsaure Filtrat d). Was unaufgelöst blieb wog nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen bis zu constantem Gewicht 6,1961 Grm. Diese nahmen noch um 0,0035 Grm. zu, als sie abwechselnd mit Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak stark geglüht wurden. Es hatte sich im Laufe dieses Versuchs die Gegenwart von

Flufssäure zu erkennen gegeben und es mag die Gewichtsvermehrung durch Glühen mit Schwefelsäure einem Rückhalt von Fluorbarium in der schwefelsauren Baryterde zugeschrieben werden. Wahrscheinlich wurde aus der sauren Auflösung nicht Fluorbarium, sondern Kieselfluorbarium mit der schwefelsauren Baryterde niedergeschlagen, welches beim wiederholten Glühen Fluorbarium gab. Die Rechnung ergiebt 0,0104 Grm. Fluorbarium und

0,1857 Grm. BaO, SO_3.

Das salzsaure Filtrat d enthielt schwefelsaures Natron, welches mit der schwefelsauren Baryterde vor dem Glühen ein unlösliches Doppelsalz ausmachte: ich erhielt durch Fällung mit Chlorbariumlösung

0,0248 Grm, BaO, SO_3.

Der Rückstand c, welcher hauptsächlich die durch die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde mit kohlensaurem Natron gebildete kohlensaure Baryterde ausmachte, enthielt neben Kalkerde, Natron und Eisenoxyd eine ganz geringfügige Quantität von unzersetzter schwefelsaurer Baryterde, nämlich

0,001 Grm. BaO, SO_3.

Rohe Soda vom Pulver a.

5,815 Grm. gaben 6,2233 Grm. BaO, SO_3 oder 0,8483 S oder 14,5849 pC.

V. *Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs.*

Ich habe in I den Verlust angegeben, welchen der in Salzsäure unlösliche Rückstand der rohen Soda durch Glühen erlitt; die Braunkohle verbrannte dabei, d. h. es entwich ihr Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Die Summe von diesen ist es, welche dem Glühverluste entspricht: er betrug 2,6146 pC.

Ferner habe ich den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Braunkohle auf folgende Weise bestimmt. Eine Quantität roher Soda vom Pulver a wurde zum feinsten Pulver zerrieben, dann mit Salzsäure zersetzt. Die Masse wurde zur Trockniß

gebracht, mit Salzsäure durchtränkt und mit Wasser übergossen. Das Ungelöste wurde auf Asbest gesammelt, gewaschen und bei 160° C. getrocknet. Es wurde mit chromsaurem Bleioxyd gemischt und in ein Glasrohr gefüllt. Durch dieses liefs ich zur Entfernung von hygroscopischem Wasser mehrere Stunden lang einen Strom trockner kohlensäurefreier Luft streichen, während das Rohr in einen grofsen Haufen von Sand eingelegt war, welcher auf 130° C. erhitzt war. Hierauf wurde der Kohlenstoff und Wasserstoff in der Weise einer organischen Elementaranalyse bestimmt :

Rohe Soda vom Pulver a.

14,723 Grm. gaben 1,1621 Grm. CO_2 oder 2,1524 pC. Kohlenstoff.

14,723 Grm. gaben 0,0554 Grm. HO oder 0,0421 pC. Wasserstoff.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Braunkohle wurde mit einer Quantität roher Soda zuerst wie oben verfahren, darauf der Rückstand nach der Methode von Will und Varrentrapp mit Natronkalk und etwas reiner ammoniakfreier Weinsäure geglüht :

Rohe Soda vom Pulver a.

35,322 Grm. gaben 0,211 Grm. Platinsalmiak und durch Glühen desselben mit etwas Oxalsäure 0,0933 Grm. Platin oder 0,0376 pC. Stickstoff. (Die mit Salzsäure behandelte rohe Soda enthält eine Spur von Berlinerblau, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt in den gefundenen Werthen mitinbegriffen ist).

Die rohe Soda enthielt in der Braunkohle :

Kohlenstoff	2,1524 pC.
Wasserstoff	0,0421
Stickstoff	0,0376
Sauerstoff (Verlust)	0,3825
	2,6146.

Der Kohlensäuregehalt der rohen Soda wurde nach der Methode von Will und Fresenius bestimmt. Der Versuch

hat einen ganz regelmäſsigen Verlauf, wenn man das feine Pulver von roher Soda mit einem groſsen Ueberschuſs von neutralem chromsaurem Kali und auſserdem mit etwas reinem Quarzsand vermischt, wodurch man ein Zusammenballen der Masse vermeidet:

Rohe Soda vom Pulver b		Rohe Soda vom Pulver a				Kohlensäure
1,8401 Grm.	oder	1,8226 Grm.	verloren	0,2877 Grm. CO_2	oder	15,785 pC.
2,1975		2,1767		0,341		15,665
2,227		2,2059		0,3453		15,653
					im Mittel	15,7 pC.,

welche 4,2818 pC. Kohlenstoff entsprechen. Also sind in der rohen Soda im Ganzen 6,4342 pC. Kohlenstoff enthalten.

Bei der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes der rohen Soda bin ich auf Schwierigkeiten gestoſsen, die ich nicht zu überwinden vermochte. Es ist unerläſslich, daſs man sie als Pulver anwendet, dieses absorbirt aber schon bei seiner Bereitung Wassergas aus der Luft und ferner bei jeder neuen Operation, der man es unterwirft, um den Wasserstoff zu bestimmen. Man müſste in einem absolut trockenen Raume arbeiten, um ein richtiges Resultat zu erhalten. Ich habe indessen doch folgende Versuche anstellen zu müssen geglaubt; rohe Soda vom Pulver b, welche bekanntlich 0,9486 Grm. Wasser mehr enthielt als das Pulver a, wurde mit vollkommen trocknem chromsaurem Bleioxyd gemischt und die Mischung in ein vorher getrocknetes Verbrennungsrohr gefüllt. Dann wurde wasserfreie Luft mittelst eines Aspirators durch das Rohr gesogen und dieses mit einem groſsen Haufen von heiſsem Sande umgeben. Das verdampfbare Wasser wurde auf diese Weise entfernt und von einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgenommen. Nach vierstündiger Thätigkeit des Aspirators wurde dieses weggenommen und gewogen (ich überzeugte mich, daſs bei Wiederholung dieser Operation kein Wasser weiter entwich), darauf dem Verbrennungsrohre wieder angefügt, welches nun

bis zum Glühen erhitzt wurde. Der Aspirator war unterdessen thätig und führte das nun erscheinende Wasser dem Chlorcalciumrohre zu :

Rohe Soda vom Pulver b	Mit Sand von	Wasser	Beim Glühen Wasser
2,039 Grm.	103° C.	0,023 Grm.	0,0265 Grm.
2,4895	145	0,023	0,021
2,9574	146	0,0221	0,0268
2,437	150	0,024	0,0273
9,9229		0,0921	0,1016

d. h. 9,9229 Grm. entliefsen bei 103 bis 150° C. 0,0921 Grm. Wasser oder 0,928 pC., eine Quantität, welche von den 0,9486 pC. Wasser wenig abweicht, welche das Pulver b mehr enthielt als das Pulver a. Beim Glühen aber entwickelten sich 0,1016 Grm. Wasser oder 1,024 pC.; diese enthielten die aus dem Wasserstoff der Braunkohle gebildeten 0,375 pC. Wasser. Woher aber der Ueberschufs stammt, läfst sich mit Bestimmtheit nicht angeben; er kann eben so gut von hygroscopischem Wasser herrühren, welches die rohe Soda beim Pulvern und Mischen aufgenommen und chemisch gebunden hatte, als auch von solchem, welches in derselben präexistirte.

Ich habe rohe Soda mit absolutem Alkohol ausgezogen, das Filtrat enthielt 0,207 pC. vom Gewicht der rohen Soda an Natron, welches so gut wie schwefelfrei war. Diese verlangen 0,06 pC. Wasser, um NaO, HO zu bilden. Als ich indessen ein geschmolzenes Gemenge von vieler Kalkerde mit wenig Natronhydrat, nachdem es gepulvert war, mit absolutem Alkohol behandelte, so wurde von diesem nur eine Spur von Alkali aufgelöst; die rohe Soda konnte also kaustisches Natron zurückhalten, welches sie an den Alkohol nicht abtrat.

Aber ich halte es für gar nicht unmöglich, dafs die rohe Soda ganz frei von kaustischem Natron war; die Kieselsäure z. B. giebt beim anhaltenden Glühen mit einer gewissen Menge von kohlensaurem Natron eine Verbindung, welche im Zimmer zu einer sehr ätzenden Lauge zerfliefst.

VI. *Bestimmung des Chlorgehalts.*

Der Chlorgehalt wurde nach zwei Methoden bestimmt :

1) Rohe Soda wurde mit einer Auflösung von reinem salpetersaurem Kupferoxyd übergossen und mit überschüssiger Salpetersäure zersetzt. Das Filtrat trübte sich beim Auswaschen durch braune und weifsliche Flocken. Es wurde nochmals filtrirt und die klare Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag von unreinem Chlorsilber wurde auf einem bei 160° C. getrockneten Filtrum gesammelt, längere Zeit derselben Temperatur ausgesetzt und gewogen, a. Er wurde dann mit Ammoniak ausgezogen, welches kupferhaltiges aber chlorfreies Schwefelsilber auf dem Filtrum zurückliefs. Die ammoniakalische Lösung wurde mit überschüssiger Salpetersäure vermischt und der Niederschlag von noch nicht ganz reinem Chlorsilber getrocknet und gewogen, b. Nachdem diese Operation noch einmal wiederholt war, erhielt ich ein in Ammoniak ohne wägbaren Rückstand lösliches Chlorsilber, c.

Rohe Soda vom Pulver a		unreines Cl Ag a	noch nicht reines Cl Ag b	reines Ag Cl c
11,206 Grm.	gaben	0,129 Grm.	0,113 Grm.	0,1114 Grm.

oder 0,2455 pC. Chlor. Um die Verunreinigung des Chlorsilbers durch Schwefelmetalle zu vermeiden, schlug ich folgenden Weg ein, aber ohne bessern Erfolg :

2) Rohe Soda wurde in der Kälte mit Wasser übergossen und mit Essigsäure zersetzt. Die Masse wurde so lange bei Seite gestellt, bis das Schwefelwasserstoffgas fort war, darauf mit 6,384 Grm. kohlensaurer Baryterde vermischt und im Wasserbade zur Trocknifs gebracht. Nach dem Filtriren und Auswaschen (der Rückstand lieferte eine unwägbare Spur von Chlorsilber) wurde die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, darauf mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Das ausgeschiedene Chlorsilber wurde wie oben bei 160° C. getrocknet und gewogen, a. Bei Behandlung mit Ammoniak liefs es einen

chlorfreien Rückstand von Schwefelsilber und etwas Barytsalz. Das Filtrat gab mit Salpetersäure einen Niederschlag von Chlorsilber b, welcher sich diefsmal in Ammoniak ohne wägbaren Rückstand auflöste :

Rohe Soda vom Pulver a		unreines Ag Cl a	reines Ag Cl b
4,4615 Grm.	gaben	0,1115 Grm.	0,0552 Grm.

Aber die zugesetzte kohlensaure Baryterde enthielt eine Quantität von Chlorbarium, welcher 0,0048 Grm. Chlorsilbers entsprechen; nach Abzug derselben kommen auf die rohe Soda 0,0504 Grm. Chlorsilber oder 0,2788 pC. Chlor. Im Mittel 0,2622 pC. Chlor.

VII. *Bestimmung des Fluors.*

Bei Gelegenheit der Schwefelbestimmung habe ich erwähnt, dafs sich die Gegenwart von Fluor deutlich verrieth. Auch der Niederschlag, welchen Ammoniak in der salzsauren Lösung von roher Soda hervorbringt, ist fluorhaltig, denn er ätzt den Boden eines Glasgefäfses, in welchem man ihn mit Schwefelsäure bis zu ihrer Verflüchtigung erhitzt, wiewohl nur äufserst schwach. Es gelang mir im Anfang nicht, eine characteristische Fluorverbindung darzustellen, aber später erhielt ich Fluorsiliciumkalium, als ich auf folgende Weise verfuhr : Rohe Soda wurde mit etwas weniger als dem gleichen Gewicht an Salpeter gemengt und das Gemenge nach und nach in eine glühende Silberschale eingetragen. Jede Portion brannte mit schwacher Verpuffung ab. Die blasige halbgeschmolzene Masse wurde mit Wasser digerirt und von dem Rückstande abfiltrirt. Das Filtrat war lauchgrün und wurde nach mehrtägigem Erwärmen unter Bildung von Spuren einer gelbbraunen Fällung farblos. Es wurde zur Trocknifs gebracht und der Rückstand mit Kieselsäure und vielem Salmiak gemengt. Bei ganz gelinder Wärme wurde darauf zuerst sehr viel kohlensaures Ammoniak ausgetrieben, wobei, wie ich mich überzeugte, kein

Fluorsiliciumammonium entwich. Die Masse wurde darauf in eine Platinschale gethan, welche mit einer Porcellanschale bedeckt wurde, in der sich Wasser befand. Beim Erhitzen der Platinschale, welches bald bis zum Glühen gesteigert wurde, sublimirte an die Porcellanschale ein Gemenge von Salmiak und Fluorsiliciumammonium. Der Rückstand in der Platinschale wurde von neuem mit Salmiak gemengt und bis zum Schmelzen erhitzt. Das Sublimat wurde mit dem zuvor erhaltenen vereinigt und in der kleinsten Menge Wassers gelöst. Die Lösung wurde mit etwas Chlorkalium versetzt, darauf mit Alkohol. Nach einigen Tagen hatte sich ein Niederschlag gebildet, welcher hauptsächlich aus Salmiak bestand. Er wurde gesammelt und mit wenig Wasser behandelt, wobei ein äufserst schwerlösliches Krystallpulver zurückblieb, welches, mit dem Mikroscope betrachtet, die Form des Fluorsiliciumkaliums hatte und sich überhaupt als solches erwies; es wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und bei 100° C. getrocknet.

Rohe Soda		Fluorsiliciumkalium		Fluor		Fluor
24,648 Grm.	gaben	0,0068 Grm.	oder	0,0035 Grm.	oder	0,0142 pC.

Dagegen berechnen sich aus der Gewichtszunahme, welche bei der Schwefelbestimmung die fluorhaltige schwefelsaure Baryterde durch Glühen mit Schwefelsäure erfuhr, 0,0383 pC. Fluor.

Gefunden für 100 :

Calcium	29,6295	Kalium	0,1145
Sauerstoff (Verlust)	26,4069	Wasserstoff	0,0421
Natrium	17,8987	Stickstoff	0,0376
Schwefel	14,5849	Kupfer und Molybdän	0,0254
Kohlenstoff	6,4342	Phosphor	0,0228
Silicium	2,4056	Tantal	0,0173
Eisen	0,7594	Fluor	0,0142
Aluminium	0,6346	Barium	0,0137
Magnium	0,5062	Kobalt und Nickel	0,0132
Chlor	0,2622	Mangan	0,0132
Titan	0,1511	Blei	0,0127

Die rohe Soda enthielt entweder gar kein Schwefelnatrium oder nur Spuren davon; dasselbe gilt von einem Gehalte an unterschwefligsaurem Salze. Sie wurde in einem Kolben mit Wasser von 10° C. übergossen und mit diesem, nachdem die Mündung verkorkt war, während eines Tages häufig geschüttelt. Die Auflösung war farblos, sie enthielt also kein Mehrfach-Schwefelmetall. Sie wurde rasch filtrirt, wodurch sie einen Stich ins Gelbe bekam, darauf mit Chlorsilber häufig geschüttelt. Das Chlorsilber hatte sich geschwärzt, es wurde auf einem Filtrum gesammelt und mit Ammoniak ausgezogen. Auf dem Filtrum blieb das Schwefelsilber a zurück. Das Filtrat von dem geschwärzten Chlorsilber, welches Chlorsilber enthalten mufste, wenn ein unterschwefligsaures Salz zugegen war, wurde erhitzt und mit Salzsäure übersättigt; dadurch fiel das Schwefelsilber b.

Rohe Soda vom Pulver a		Ag S a	Ag S b
28,402 Grm.	gaben	0,374 Grm.	0,0343 Grm.

Die erste Quantität Schwefelsilbers entspricht 0,17 pC. Schwefel, welche sich anfangs offenbar in der Form von Einfach-Schwefelnatrium in Lösung befanden; die zweite Quantität entspricht 0,015 pC. Schwefel, welche die Hälfte des Schwefels vom unterschwefligsauren Natron enthielten. Wenn man aber gewahr wird, dafs mit Wasser übergossene rohe Soda um so mehr lösliches Schwefelmetall giebt, je länger die Einwirkung dauert, dafs also eine langsame Umsetzung stattfindet, so sieht man leicht ein, dafs die Gegenwart von Schwefelnatrium in dem wässerigen Auszuge gar nicht beweisen kann, dafs diese Verbindung in der rohen Soda überhaupt existirt. Dasselbe gilt von dem unterschwefligsauren Salze, da es ein Product der Einwirkung von Luft auf die vorige Verbindung ist. Indessen konnte die rohe Soda den obigen Resultaten zufolge schwerlich mehr als 0,25 pC. Na S und 0,15 pC. NaO, S_2 O_2 (oder 0,23 pC. Ca S und 0,14 pC. CaO, S_2 O_2)

enthalten. Wahrscheinlich war sie ganz frei von beiden. Dafs sie nur eine Spur von schwefelsaurem Salze enthielt, habe ich früher erwähnt.

Nicht unbeträchtlich ist in der rohen Soda die Quantität der Kieselsäure. Der ungleich gröfsere Theil wird bei Behandlung mit verdünnten Säuren gelöst oder als Gallerte ausgeschieden und war also an Basen gebunden; ein kleinerer Theil wird zwar von heifsen Säuren angegriffen, aber nur langsam, er befindet sich im Verein mit Thonerde und starken Basen im Rückstande der mit verdünnter Salzsäure aufgeschlossenen Masse. Er ist ein Bestandtheil des Thons, welcher die Söole des Ofens ausmacht, vielleicht eines unzersetzten feldspathartigen Körpers. Endlich bemerkt man noch in jenem Rückstande einzelne Sandkörner, aber ihre Menge war in der untersuchten Probe äufserst gering.

Die Quantität der löslichen Kieselsäure beträgt nach Versuch I 4,5564 pC., die der fast unlöslichen mit Einschlufs des Sandes 0,415 pC. Um zu erfahren, wie grofs die Quantität von Basis wäre, mit welcher sich die Kieselsäure in der rohen Soda verbunden hätte, schmolz ich Kieselsäure mit kohlensaurem Natron und bestimmte die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure, da die ihr äquivalente Menge von Natron die Quantität der gesättigten Basis angeben mufs. Ich bereitete ein inniges Gemenge von 0,6144 Grm. geglühter Kieselsäure und 14,81 Grm. wasserfreien kohlensauren Natrons und glühte diefs bei langsam gesteigerter Hitze mäfsig stark. Nachdem ich den Gewichtsverlust notirt hatte, schmolz ich das Gemenge zu wiederholten Malen über der Aeolipile, wobei es jedesmal während 8 Minuten in Flufs war; das Gemenge hatte verloren:

1mal geglüht	0,4036 Grm. CO_2	4mal geglüht	0,6154 Grm. CO_2
2 „ „	0,5575	5 „ „	0,6386
3 „ „	0,5919	6 „ „	0,6466

7mal	geglüht	0,6459 Grm. CO_2		11mal	geglüht	0,6885 Grm. CO_2
8 „	„	0,6656		12 „	„	0,6931
9 „	„	0,6758		13 „	„	0,6953
10 „	„	0,6793		14 „	„	0,6961

d. h. 0,6144 Grm. Kieselsäure hatten nach zweistündigem Schmelzen mit einem grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Natron aus diesem 0,6961 Grm. Kohlensäure ausgetrieben, welches für eine Temperatur, in der Silber erweicht (das war die angewandte), nahezu das Maximum zu seyn scheint. Die 0,6961 Grm. Kohlensäure waren mit 0,9872 Grm. Natron verbunden gewesen, 0,6144 Grm. Kieselsäure hatten sich also mit 0,9872 Grm. Natron verbunden, oder nahezu 2 Aeq. SiO_3 mit 3 Aeq. NaO; die Rechnung verlangt 0,9275 Grm. NaO oder einen Glühverlust von 0,654 Grm. Nach dem Versuch betrug dieser indessen 0,0421 Grm. mehr, woraus hervorgeht, dafs die Kieselsäure das Vermögen besitzt, noch basischere Verbindungen zu bilden. Durch einmaliges Glühen war die neutrale Verbindung NaO, SiO_3 gebildet : die Rechnung verlangt einen Glühverlust von 0,436 Grm.

Auch die Thonerde ist in der rohen Soda in verschiedenartigen Verbindungen enthalten; die Quantität, welche von Säuren leicht aufgelöst wird, beträgt nach Versuch I 1,1325 pC., die schwer zersetzbare 0,0613 pC. Ich machte einen Versuch, das Verhalten der Thonerde zu überschüssigem kohlensaurem Natron bei Schmelzhitze kennen zu lernen. 0,6902 Grm. Thonerde wurden mit 12,9225 Grm. kohlensauren Natrons geglüht, das erste Mal mäfsig stark, die übrigen Male über der Aeolipile. Das Gemenge hatte verloren :

nach	1maligem	Glühen	0,3076	Grm. CO_2
„	3	„	„	0,3247
„	5	„	„	0,3386
„	8	„	„	0,3464
„	10	„	„	0,3529
„	13	„	„	0,3564

d. h. 0,6902 Grm. Thonerde hatten 0,3564 Grm. Kohlensäure ausgetrieben, oder sich mit 0,5054 Grm. Natrons verbunden. Es hatten sich 5 Aeq. $Al_2\ O_3$ mit 6 Aeq. NaO verbunden; die Rechnung verlangt 0,5028 Grm. NaO oder einen Glühverlust von 0,3545 Grm. Durch einmaliges Glühen war die Verbindung NaO, $Al_2\ O_3$ gebildet; die Rechnung verlangt einen Glühverlust von 0,2954 Grm.

Wie nun aber Kieselsäure oder Thonerde, jede für sich mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron geglüht, je nach der Dauer der Einwirkung und der angewandten Hitze verschiedene Verbindungen eingeht, so scheint diefs auch der Fall zu seyn, wenn sie alle drei zusammen geglüht werden. Nach Berzelius' Angabe bildet sich hierbei NaO, $Al_2\ O_3$, 2 Si O_2. Ich erhielt nach dem Auslaugen eines beim Glühen stark zusammengesinterten Gemenges zuerst mit Wasser, dann mit einer verdünnten Auflösung von kaustischem Natron und nach dem Trocknen des Rückstandes bei 100° C. die Verbindung NaO, $Al_2\ O_3$, 3 Si O_2, 3 HO. Diese hat die Zusammensetzung von Natrolith + HO. Aber der Wassergehalt spricht für die Möglichkeit einer späteren Zersetzung und defshalb ist das Resultat durchaus nicht entscheidend.

Das Resultat der Analyse ist, wenn ich das Zufällige und Unwesentliche unberücksichtigt lasse:

	pC.	Na	Ca	S	C	O	
Kohlensaures Natron	37,8	16,6			4,3	17,1	
Chlornatrium	0,4	0,2					
3 Ca S, CaO	40,0		23,6	14,0		2,0	
Kalkerde	8,5		6,1			2,4	} 3,1
Talkerde	0,8					0,3	
Natron	1,6	1,2				0,4	
Kieselsäure	5,0					2,6	} 3,2
Thonerde	1,2					0,6	
Schwefeleisen	1,2			0,5			
Braunkohle	2,6				2,2	0,4	
	99,1	18,0	29,7	14,5	6,5	25,8	

Ich will zum Schlufs die vorzüglichsten Mängel dieser Zusammenstellung hervorheben.

In der rohen Soda mufste eine Quantität kohlensaurer Kalkerde enthalten seyn, welche sich auf mehrere Procente beläuft. Wäre nämlich, wie in der Uebersicht, alle Kohlensäure an Natron gebunden, so bliebe für die Kieselsäure und Thonerde viel zu wenig Natron übrig, es würden ungefähr 4 pC. Natron fehlen. Dafs aber eine nicht unbedeutende Menge von Kieselsäure und Thonerde in der rohen Soda an Natron gebunden ist, erkennt man deutlich daran, dafs der wässerige Auszug viel Kieselsäure und Thonerde enthält.

Aus der Gegenwart von kohlensaurer Kalkerde folgt aber keineswegs die von ätzendem Natron; es ist genug Kieselsäure und Thonerde vorhanden, um mit dem Natron Verbindungen zu bilden.

Ich habe, um die Hypothese so fern wie möglich zu halten, Kalkerde, Talkerde und Natron, so wie Kieselsäure und Thonerde einzeln aufgeführt und mich damit begnügt, auf das Verhältnifs zwischen dem Sauerstoffgehalt der drei Basen und dem der beiden Säuren aufmerksam zu machen, und es scheint mir, als ob dieses Verfahren allein bei unsern gegenwärtigen Kenntnissen sich rechtfertigen liefse. Wir finden, dafs der Sauerstoffgehalt der Basen dem der Säuren fast gleich ist, dafs also die Kieselsäure und Thonerde in der rohen Soda hauptsächlich basischen Verbindungen angehören. Es ist eine kleine, nach Versuch I höchstens ½ pC. ausmachende Quantität, welche sauren Verbindungen angehört, die Quantität nämlich, welche von Salzsäure nur schwierig angegriffen wird.

Man darf nicht vergessen, dafs die Zahlen, welche in der Zusammenstellung den Procentgehalt an Kalkerde, Talkerde und Natron angeben, falsch sind, dafs aber ihr Sauerstoffgehalt richtig ist und dafs es auf diesen vorläufig ankommt; der Natrongehalt z. B. mufs, wie ich anführte, höher als

1,6 pC. seyn, dagegen der Kalkerdegehalt in dem Mafse kleiner, dafs die Summe des Sauerstoffs in Natron und Kalkerde doch die nämliche bleibt. Ein solches Verfahren ändert natürlich nichts in den analytischen Zahlen, sondern nur in der Gruppirung. Schliefslich will ich bemerken, dafs die Talkerde nicht fähig ist, eine dem basischen Schwefelcalcium analoge Verbindung zu bilden; wird schwefelsaure Talkerde in feuchtem Wasserstoffgase geglüht, so entweichen Schwefel und Spuren von Schwefelwasserstoffgas und es bleibt reine Talkerde zurück.

Ueber einen einfachen Aspirator;
von *M. W. Johnson* *).

Die in Laboratorien gewöhnlich zur Erzeugung eines dauernden Luftstroms angewandte Methode besteht darin, dafs man aus einem grofsen, mit Wasser gefüllten Gefäfs das Wasser auslaufen läfst, welches dann durch ein gleiches Volum Luft ersetzt wird. Apparate dieser Art sind wegen ihres grofsen Umfangs und der Nothwendigkeit, fortwährend Wasser nachzufüllen, welche öftere Aufmerksamkeit erfordert, mit einiger Unbequemlichkeit verbunden.

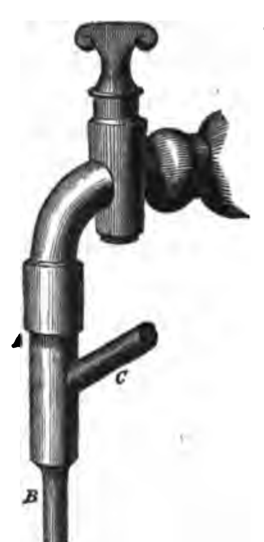
Die Beschäftigung mit Versuchen, wobei ein constanter Strom atmosphärischer Luft erforderlich war (im Herbst 1848), führte mich auf eine einfache Einrichtung, vermittelst deren die genannten Uebel vermieden werden können. Diese Einrichtung beruht auf der durch die Einwirkung des Luftdrucks zu Stande kommenden Saugkraft, welche ein, unter einem gewissen Druck

*) London Chem. Soc. Quarterly Journ. IV, 186.

aus einer verhältnifsmäfsig engen Oeffnung ausströmender Wasserstrahl ausübt. Man kann sich diese Kraft leicht durch den Versuch anschaulich machen, wenn man in das verticale Ausflufsrohr des Wassers den einen Schenkel einer im rechten Winkel gebogenen Glasröhre, nicht weit von der oberen Mündung des ersteren, horizontal einführt, während der andere Schenkel der Glasröhre, senkrecht nach unten gewandt, in ein Gefäfs mit Wasser taucht. Man wird dann sehen, wie das Wasser in dem verticalen Schenkel der Glasröhre mehr oder weniger hoch gehoben wird, und wie es sich unter gewissen Umständen sogar mit dem Wasserstrom in dem Ausflufsrohre vereinigen kann. Es ist klar, dafs dieselbe Kraft, welche das Wasser in der Glasröhre hebt, auch zur Erzeugung eines Luftstroms gebraucht werden kann, und dafs auf diese Weise der Hahn eines gewöhnlichen Wasserleitungsrohrs als Aspirator dienen kann. Der Apparat selbst ist sehr einfach und besteht aus einem kleinen, an beiden Enden offenen, Cylinder von Messing, Caoutchouk oder Glas, der bei C mit einem etwas engeren Rohre versehen ist, wie es die beigefügte Zeichnung darstellt. Die Gröfse der Stücke wechselt natürlich mit dem des Hahns, an welchem sie befestigt werden. Für das Laboratorium des Royal College of Chemistry in London *), wo die Hähne der Wasserleitung einen Durchmesser von ⅜ Zoll haben, wurden folgende Dimensionen zweckmäfsig gefunden : A 2 Zoll lang, ⅝ Zoll weit; B 1 Zoll lang, ⅜ Zoll weit; C 1 Zoll lang, ⅜ Zoll weit. — Die obere Oeffnung des Cylinders A wird mit vulkanisirtem Caoutchouk mit der Mündung des Hahns verbunden; an das Ansatzstück B dieses Cylinders wird auf dieselbe Weise eine Glasröhre befestigt, deren Länge

---

*) Professor Hofmann empfiehlt die Brauchbarkeit des Apparats. Ueber das Princip desselben, welches das der Wassertrommel ist, siehe diese Annalen LXXXIX, 249. D. R.



je nach der Stärke des zu erzeugenden Luftstroms wechselt. Das Rohr C wird mit dem Gefäfse, durch welches der Luftstrom geleitet werden soll, in Verbindung gesetzt. Bei dem Gebrauche wird nun der Hahn blofs zum Theile geöffnet, weil das Wasser, wenn man es mit voller Gewalt in den Apparat einströmen liefse, auch aus der Seitenöffnung C ausfliefsen würde, und man erhält dabei einen sehr gleichmäfsigen und reichlichen Luftstrom, der bei C eingesogen wird und in einzelnen Blasen mit dem Wasser aus der unteren Oeffnung wieder austritt.

Ich führe einige mit diesem Apparate von mir angestellte Versuche an, welche zur Erläuterung seiner Wirkungsweise dienen können.

Der Aspirator wurde, um den Einflufs eines erhöhten Drucks oberhalb des Hahns auf die Stärke des erzeugten Luftstroms kennen zu lernen, an Hähne angelegt, welche sich in drei verschiedenen übereinander gelegenen Zimmern, jeder 20 Fufs höher, als der andere, befanden. Der Erfolg war in jedem Falle der nämliche. Anders verhielt es sich, wenn die an dem unteren Stücke, B, angebrachte Röhre verlängert wurde, indem diese einen wesentlichen Einflufs auf die Stärke des Luftstroms hatte. Verschiedene Versuche zeigten, dafs ein beständiger und für gewöhnliche Zwecke hinreichend starker Luftstrom durch eine Wassersäule, deren Höhe den vierten Theil der Länge der unteren Röhre betrug, hindurch getrieben werden konnte.

Dieses Gesetz gilt übrigens nur für Ansatzröhren von mäfsiger Länge; bei sehr bedeutender Verlängerung der unteren Röhre zeigte sich eine geringe Abnahme des angegebenen Verhältnisses.

Es wurde an das untere Ende des Aspirators eine 25 Fuſs lange Röhre befestigt und die seitliche Oeffnung mit einem Gefäſse, welches Quecksilber enthielt, in Verbindung gesetzt; in das Quecksilber tauchte ein oben offenes Rohr. Hierbei wurde ein constanter und hinlänglich schneller Luftstrom durch eine Quecksilbersäule von 5¼ Zoll hindurchgetrieben. Die einer Quecksilbersäule von 5¼ Zoll entsprechende Wasserhöhe nun beträgt 5 Fuſs, während der Luftstrom, den früheren Resultaten gemäſs, eine Wasserhöhe von vollen 6 Fuſsen hätte überwinden müssen; die lange Ansatzröhre war indessen nicht vollkommen dicht, und wahrscheinlich ist hierin die Ursache der minderen Kraft des Luftstroms zu suchen.

Es wurde ein Versuch angestellt, um das Verhältniſs der Stärke des Luftstroms zu dem für seine Erzeugung verbrauchten Wasservolum näher zu bestimmen.

Bei einer 8 Zoll langen und ⅜ Zoll weiten Ansatzröhre betrug die Menge der in 53 Secunden durch den Aspirator beförderten Luft 50¼ Kubikzolle, womit ein Verbrauch von 35,19 Kubikzollen Wasser verbunden war. Diesen Angaben, welche die Mittelwerthe aus drei Versuchen sind, zufolge, würden für 1 K. Z. Luft in 1 Secunde 0,69 K. Z. Wasser erforderlich seyn. Bei dem gewöhnlichen Aspirator ist das Volum des ausgetretenen Wassers gleich dem der eingesogenen Luft, und es würden also bei unserem Aspirator 31 pC. Wasser gewonnen werden können. Es leuchtet ein, daſs die Weite der Ansatzröhre diese Werthe in einer gewissen Ausdehnung modificiren muſs, allein da bei allen in Laboratorien in Anwendung kommenden Apparaten mehr die Leichtigkeit ihres Gebrauchs und die Raumersparniſs, als ein geringer Gewinn an Zeit oder Kosten in Betracht kommt, so hielt ich es nicht für nöthig, auf diese Frage näher einzugehen.

Ueber eine eigenthümliche Säure, welche im Lungenparenchym abgesondert wird;
von *F. Verdeil* *).

Es ist mir gelungen, aus dem Lungenparenchym der meisten Thiere eine eigenthümliche Säure darzustellen, welche krystallisirt und mit den Basen gleichfalls krystallisirbare Verbindungen giebt. Diese durch das Lungenparenchym abgesonderte Säure findet sich theils frei, der gröfseren Menge nach aber an Natron gebunden.

Um sie für sich darzustellen, bediente ich mich des folgenden Verfahrens. Das Lungengewebe wird zuerst sehr fein zerhackt, dann mit kaltem destillirtem Wasser zerrieben; die Flüssigkeit wird durch Leinen ausgedrückt, sie besitzt deutlich saure Reaction. Sie wird im Wasserbade erhitzt, um das darin enthaltene Albumin zu coaguliren, dann mit Barytwasser neutralisirt und im Wasserbad eingedampft. Wenn sie auf drei Viertel ihres ursprünglichen Volums concentrirt ist, wird sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, wodurch ein voluminöser Niederschlag entsteht. Das überschüssig zugesetzte schwefelsaure Kupferoxyd wird durch Zusatz von etwas Schwefelbarium beseitigt, wo sich schwefelsaurer Baryt und Schwefelkupfer niederschlagen. Die filtrirte Flüssigkeit wird so weit eingedampft, bis sich Krystalle von schwefelsaurem Natron bilden; man setzt dann etwas verdünnte Schwefelsäure zu und behandelt das Ganze mit siedendem absolutem Alkohol; dieser löst die eigenthümliche Säure der Lunge auf und läfst das schwefelsaure Natron zurück. Bei dem Erkalten des Alkohols, schon nach einigen Stunden, bilden sich Krystalle in Form concentrisch

*) Compt. rend. XXXIII, 604.

gruppirter Nadeln, welche bald die Wandungen des Gefäfses bedecken. — Durch den Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zu der ursprünglichen Flüssigkeit wurde eine Menge von Substanzen, wie Fette, nicht coagulirtes Albumin u. a., abgeschieden, welche die Isolirung der neuen Säure hindern würden.

Die so krystallisirt erhaltene Säure ist ein glänzender, das Licht stark brechender Körper. Auf 100° erhitzt verliert sie kein Krystallisationswasser; bei einer höheren Temperatur zerspringt und schmilzt sie, und zersetzt sich dann unter Bildung brenzlicher Producte; es bleibt eine voluminöse Kohle, welche ohne Asche zurückzulassen verbrennt.

Diese Säure ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem, aber löslich in siedendem Alkohol; sie ist unlöslich in Aether. Nach der Elementaranalyse besteht sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, nach bestimmten Verhältnissen. Sie bildet mit Basen krystallisirbare Salze, und treibt die Kohlensäure aus.

Die Existenz einer im Lungenparenchym selbst abgesonderten Säure scheint mir von hoher physiologischer Wichtigkeit zu seyn. In der That befindet sich diese Säure zusammen mit dem kohlensauren Natron des Bluts, welches durch die Capillargefäfse zugeführt wird; sie zersetzt dieses Salz, und die dabei freiwerdende Kohlensäure wird ausgeathmet. Dafs ein Theil dieser Säure in der Lunge im freien Zustande auftritt, zeigt an, dafs sie sich allerdings in diesem Organ bildet, und nicht in dem alkalischen Blut. Bei der Vereinigung dieser Säure mit dem Natron des Bluts ändert die Säure der Lunge in der Reaction des Blutes Nichts, weil sie lediglich an die Stelle der bei der Respiration weggehenden Kohlensäure tritt.

In einer spätern Abhandlung werde ich vollständigere Mittheilungen über die Resultate machen, welche sich bei den chemischen und physiologischen Untersuchungen über die Gegenwart dieser Säure in den Lungen ergaben.

Ueber Rubian und seine Zersetzungsproducte; von *E. Schunck* *).

In welchem Zustand der Farbstoff des Krapps in dieser Wurzel ursprünglich enthalten ist, wurde schon öfter untersucht, ohne dafs eine endgültige Entscheidung erlangt worden wäre. Es ist bekannt, dafs diese Wurzel erst nach achtzehnmonatlichem bis dreijährigem Wachsthum zur Benutzung in der Färberei sich eignet, und dafs sie nach dem Sammeln und Trocknen mehrere Jahre hindurch an färbender Kraft allmälig zunimmt, dann aber wieder abnimmt; während des Aufbewahrens nimmt ihr Pulver an Gewicht und an Volum zu, und eine noch nicht genügend erkannte chemische Veränderung findet dabei statt. Nach einigen soll diese chemische Veränderung auf Oxydation, nach andern auf einer Art Gährung beruhen, und die Ansicht ist ausgesprochen wurden, dafs hierdurch aus Einer in der Krappwurzel ursprünglich enthaltenen Substanz die verschiedenen rothen oder gelben Farbstoffe entstehen, welche bei den chemischen Untersuchungen über den Krapp bekannt geworden sind. Schunck selbst hatte bei einer früheren Untersuchung **) aus dem Krapp vier Substanzen dargestellt, von denen er zwar nur Eine als einen wahren Farbstoff betrachtete, welche aber sämmtlich unter gewissen Umständen, z. B. in Verbindung mit Alkalien, rothe oder purpurne Farben von verschiedener Intensität geben. Dafs die bei der Krappfärberei eigentlich wirksame Substanz aus einem andern Körper, der ursprünglicher Bestandtheil der Krappwurzel ist, erst durch chemische Veränderung des letztern ent-

*) Im Auszug aus Philos. Transactions f. 1851, part II, 433 bis 459.

**) Diese Annalen LXVI, 174.

steht, suchte hauptsächlich Higgin *) darzuthun. Nach diesem enthält der Auszug aus Krappwurzel mit kaltem oder lauem Wasser die Substanz, welche von Kuhlmann als *Xanthin* bezeichnet wurde und an der tiefgelben Farbe und dem intensiv bitteren Geschmack der Lösung kenntlich ist; diese Lösung, sich selbst überlassen oder schneller bei 49 bis 54° C., zersetzt sich unter allmäligem Verschwinden des Xanthins und unter Bildung einer gallertartigen oder flockigen Substanz, welche die ganze färbende Kraft des Auszugs enthält, während die überstehende Flüssigkeit dieselbe vollständig verloren hat. Nach Higgin wird hierbei das Xanthin in Alizarin umgewandelt; der Umwandlung wird Einhalt gethan durch Erhitzung des Auszugs bis zum Siedepunkt, durch Zusatz von Alkohol, Säuren oder sauren Salzen zu demselben, und Higgin betrachtet hiernach die Umwandlung als beruhend auf der Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments, welches zusammen mit dem Xanthin aus der Krappwurzel durch kaltes Wasser ausgezogen werde.

Schunck fand die Thatsachen bestätigt, auf welche Higgin seine Ansicht basirt. Als einen weiteren Beweis dafür, dafs in trocknem Krapp nur wenig oder gar kein Alizarin enthalten ist, führt er Folgendes an : der bräunlich-gelbe Auszug von Krapp mit kaltem Wasser färbt bei langsamem Erwärmen ganz gut; wäre das Alizarin schon als solches in dem Krapp enthalten gewesen, so könnte dieser Erfolg nicht eintreten, da das Alizarin in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Kaltes Wasser entzieht aber dem Krapp fast alles Färbende, anscheinend sogar vollständiger als heifses. Die freiwillige Zersetzung in dem kalt bereiteten wässerigen Krappauszug, wobei die gelbe Farbe und der bittere Geschmack verschwinden und die ganze färbende Kraft in den sich bildenden flockigen Niederschlag übergeht, findet nach Schunck bei Abschlufs der Luft gerade so wie

*) Phil. Mag. [3] XXXIII, 282.

bei Zutritt derselben statt. Der kalt bereitete wässerige Krappauszug verliert seine färbende Kraft, wenn er mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, erhitzt, und die Säure dann neutralisirt wird; er verliert sie auch durch Zusatz von Thonerdehydrat, Magnesia, Zinnoxydul und verschiedenen Metalloxyden, aber nicht durch kohlensauren Kalk oder kohlensaures Bleioxyd. In allen Fällen, wo die färbende Kraft dieses Auszuges zerstört wird, verschwindet auch der bittere Geschmack und die hellgelbe Farbe. Nach Schunck's früherer Untersuchung gehört nun der bittere Geschmack des Krapps und des daraus bereiteten Auszugs einer als *Rubian* bezeichneten Substanz an, und da dieser Körper, obgleich an und für sich kein Farbstoff, doch bei den chemischen Veränderungen wesentlich betheiligt zu seyn schien, bei welchen sich eigentlicher Farbstoff bildet, so untersuchte Schunck das Rubian und seine Zersetzungsproducte genauer.

Die Reindarstellung des Rubians war mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe sich sehr leicht zersetzt und durch kein Metallsalz, mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxyds, gefällt wird, welches letztere aber auch noch andere Substanzen niederschlägt. Besonders schwierig ist es, das Rubian von einer andern Substanz frei zu erhalten, deren wässerige Lösung bei dem Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure ein dunkelgrünes Pulver bildet. Dieser letztern Substanz reservirt Schunck den Namen *Xanthin*; was die meisten andern Chemiker mit diesem Namen bezeichneten, war nach ihm ein Gemenge von Xanthin mit *Rubian;* um Verwirrung zu vermeiden, schlägt indefs Schunck vor, die Bezeichnung *Xanthin* ganz aufzugeben, und die mit Säuren das dunkelgrüne Pulver bildende Substanz *Chlorogenin* zu nennen. Dieses Chlorogenin verhält sich nun dem Rubian sehr ähnlich, und läfst sich nur schwierig von ihm trennen; obgleich z. B. das Chlorogenin in reiner wässeriger Lösung durch basisch-essigsaures Bleioxyd

nicht gefällt wird, wird doch es durch dieses Reagens bei Gegenwart von Rubian theilweise mit diesem gefällt.

Das einzige Verfahren, das Rubian in reinem Zustande darzustellen, fand Schunck in dem grofsen Anziehungsvermögen poröser Körper auf diese Substanz begründet. Wird Zinnchlorür oder einfach-essigsaures Bleioxyd einem wässerigen Krappauszug zugesetzt, filtrirt, durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet, und das niederfallende Schwefelmetall mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, so entzieht ihm siedender Alkohol dann Rubian, welches frei von Chlorogenin ist. Namentlich aber entzieht Knochenkohle dem wässerigen Krappauszug das Rubian, und zur Reindarstellung desselben blieb Schunck bei folgendem Verfahren stehen.

Eine gewogene Menge Krapp (Schunck wendete Avignon-Krapp an) wird auf einem Seihetuch durch Uebergiefsen mit heifsem Wasser (4 engl. Quart auf je 1 Pfund Krapp) ausgezogen; zu der dunkeln gelblich-braunen, noch heifsen Flüssigkeit wird Knochenkohle gesetzt (1 Unze auf je 1 Pfund Krapp; bei grofsem Ueberschufs von Knochenkohle läfst sich später nur wenig Rubian mittelst Alkohol ausziehen). Es wird wohl umgerührt, dann die Knochenkohle absetzen lassen, die noch braune Flüssigkeit decantirt, und die Knochenkohle auf einem Seihetuch oder Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser bei dem Sieden mit zugesetzter Salzsäure sich nicht mehr grün färbt. Die Knochenkohle wird dann mit siedendem Alkohol behandelt, siedendheifs filtrirt, und diefs Verfahren wiederholt, bis die Knochenkohle den Alkohol nicht mehr gelb färbt. Das bei Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit erhaltene Rubian ist noch nicht ganz rein, da es beim Sieden mit Schwefelsäure oder Salzsäure grünes Pulver bildet und somit noch Chlorogenin enthält; aber wenn man es mit der schon einmal gebrauchten Knochenkohle nochmals in gleicher Weise behandelt, so erhält man das Rubian frei von Chlorogenin;

höchstens bedarf es dann einer dritten, ebenso ausgeführten Behandlung mit derselben Knochenkohle. Frisch geglühte Knochenkohle nimmt aus einer Mischung von Rubian und Chlorogenin beide Substanzen auf, aber schon einmal zu dieser Behandlung angewendete nur das erstere, oder giebt wenigstens nach nochmaliger Anwendung an siedenden Alkohol nur Rubian ab. Es ist defshalb sogar vortheilhaft, von der weiteren Reinigung desjenigen Rubians ganz abzusehen, welches mit frischer Knochenkohle abgeschieden wurde, und diese nach dem Ausziehen mit siedendem Alkohol zur Darstellung von reinerem Rubian zu benutzen. — Wenn eine Probe des Alkohols, mit welcher die Knochenkohle behandelt wurde, mit Zusatz von Säure gekocht sich nicht mehr grün färbt, sondern rein gelb bleibt, so wird der Alkohol durch Destillation oder Abdampfen entfernt. Hierbei bildet sich eine kleine Menge einer dunkelbraunen flockigen Substanz, welche durch Filtriren beseitigt wird. Die Flüssigkeit enthält dann aufser Rubian eine geringe Menge einer andern Substanz, welche ein Zersetzungsproduct des Rubians, wohl durch zu starkes Erhitzen, ist, und nach einer der folgenden Weisen beseitigt werden kann. Entweder man setzt einfach-essigsaures Bleioxyd zu der Lösung, trennt von den sich bildenden braunrothen Flocken durch Filtriren, schlägt aus dem Filtrat das Rubian durch basisch-essigsaures Bleioxyd nieder, wascht die entstehende hellrothe Bleioxyd-Verbindung mit Alkohol vollständig aus und zersetzt sie mittelst Schwefelwasserstoff oder besser mittelst Schwefelsäure, wobei man den Ueberschufs der letztern mit kohlensaurem Bleioxyd entfernt. Oder, was schneller zum Ziele führt, man setzt Schwefelsäure zu der kalten Lösung, aus welcher der gröfste Theil des Alkohols schon abgedunstet wurde, wodurch die Verunreinigung vollständig zersetzt und dann in braunen harzigen Tropfen ausgefällt wird; die Schwefelsäure wird sodann mittelst kohlensauren Bleioxyds (nicht mittelst kohlensauren

Baryts, da der entstehende zweifach-kohlensaure Baryt zersetzend auf das Rubian einwirke) neutralisirt, und das Filtrat, zuletzt im Wasserbad und unter sorgfältiger Vermeidung zu starker Hitze, eingedampft.

Das so dargestellte Rubian bildet eine harte, trockene, brüchige, glänzende, vollkommen unkrystallinische Masse, welche getrocknetem Firnifs oder Gummi ähnlich aussieht. Es ist nicht im Geringsten zerfliefslich. In dünnen Schichten ist es durchsichtig und dunkelgelb, in dickeren Massen dunkelbraun. Es ist leichtlöslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether, welcher es aus der alkoholischen Lösung in braunen Tropfen niederschlägt. Seine Lösungen schmecken intensiv bitter. Die wässerige Lösung des reinen Rubians wird durch unorganische oder organische Säuren nicht gefällt, ebensowenig durch die Salze der Alkalien oder alkalischen Erden oder der schweren Metalle im Allgemeinen, namentlich nicht durch essigsaure Thonerde, Alaun, essigsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd, essigsaures Zinkoxyd, einfach-essigsaures und basisch-essigsaures Kupferoxyd, einfach-essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Zinnchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid oder Goldchlorid. Nur bei unreinem Rubian tritt hier ein Niederschlag ein. Die einzige bestimmte Verbindung von Rubian mit einem Metalloxyd scheidet sich bei Zusatz von basisch-essigsaurem Bleioxyd zu einer Lösung von Rubian aus. Mit Schwefelsäure bildet das Rubian eine blutrothe Lösung, welche bei dem Kochen unter Entwicklung schwefliger Säure sich schwärzt. Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und von Salzsäure wird unten besprochen werden. Salpetersäure wirkt in der Kälte auf eine Rubianlösung nicht ein, aber bei dem Kochen entwickeln sich salpetrige Dämpfe, die Flüssigkeit wird hellgelb und enthält nun die Säure, welche Schunck früher als Alizarinsäure bezeichnete und die von Gerhardt als identisch mit Phtalsäure betrachtet wurde.

Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure zeigen selbst bei längerem Kochen mit der Rubianlösung keine Einwirkung. Wird Chlorgas in eine wässerige Rubianlösung geleitet, so wird diese milchig und ein citronengelber Körper scheidet sich ab, während die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Natron verändert die gelbe Farbe der Rubianlösung in blutroth; nach Neutralisirung des Alkalis wird die gelbe Farbe wieder hergestellt. Bei dem Kochen der Lösung mit Natron geht die blutrothe Farbe in Purpurroth über, und auf Zusatz einer Säure bildet sich nun ein röthlichgelber Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos wird. Ammoniak verwandelt die gelbe Farbe der Lösung in blutroth, bringt aber selbst bei dem Sieden keine weitere Veränderung hervor. Kalk- und Barytwasser geben mit einer Rubianlösung dunkelrothe Niederschläge, die in reinem Wasser mit dunkelrother Farbe löslich sind. Magnesia färbt die Lösung dunkelroth und geht in dieselbe über. Kohlensaurer Kalk und kohlensaurer Baryt wirken auf Rubianlösung nicht ein. Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat und Kupferoxyd entziehen der Lösung von Rubian letzteres fast vollständig. Alkalische Lösungen von Rubian reduciren nicht Silber oder Kupfer aus ihren Salzen, wohl aber Gold. Wird das Rubian auf Platinblech erhitzt, so schmilzt es, schwillt auf, brennt mit Flamme, läfst kohligen Rückstand und dann Asche; in einer Röhre erhitzt zersetzt es sich bei etwa 130° C. unter Wasserverlust, und giebt stärker erhitzt orangefarbene Dämpfe, hauptsächlich von Alizarin. — Rubian ist kein Farbstoff im gewöhnlichen Sinne des Worts; es ertheilt gebeizten Stoffen kaum eine Farbe; mit Thonerde gebeizte färbt es schwach orange, mit Eisen gebeizte hellbraun.

Das von Schunck dargestellte Rubian enthielt stets Asche (fast ganz aus kohlensaurem Kalk bestehend), selbst wenn es mittelst basisch-essigsauren Bleioxyds gefällt und aus der

Bleioxydverbindung abgeschieden war. Unter den folgenden Analysen sind I, II und III mit Rubian von Einer Darstellung ausgeführt, welches mittelst Schwefelsäure gereinigt war und 7,69 pC. Asche enthielt; es wurde hier mit Kupferoxyd verbrannt. Die Substanz für die Analyse IV war aus der Bleioxydverbindung abgeschieden, enthielt 5,30 pC. Asche und wurde, wie auch bei den folgenden Analysen, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Substanz zu Analyse V war wie bei I gereinigt und enthielt 7,26 pC. Asche; die Substanz zu Analyse VI war wie bei IV gereinigt und enthielt 5,23 pC. Asche. Die Zusammensetzung der bei 100° C. getrockneten Substanz, nach Abzug der Asche auf 100 berechnet, ergab sich :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	54,89	54,79	54,89	54,90	54,78	54,84
Wasserstoff	5,41	5,48	5,51	5,64	5,71	5,66
Sauerstoff	39,70	39,73	39,60	39,46	39,51	39,50

Das reine Rubian enthält keinen Stickstoff; Schunck's frühere entgegengesetzte Angabe gründete sich auf Versuche mit unreinem Rubian. Schunck stellt für das Rubian die Formel auf : $C_{56}\ H_{34}\ O_{30}$, wonach sich berechnet :

	Aeq.		
Kohlenstoff	56	336	55,08
Wasserstoff	34	34	5,57
Sauerstoff	30	240	39,35
		610	100,00.

Die Bleioxydverbindung, welche allein zur Bestimmung des Atomgewichts des Rubians anwendbar war, bereitete Schunck durch Auflösen von Rubian in Alkohol, Zusatz von einfach-essigsaurem Bleioxyd und Fällen mit sehr wenig Ammoniak, so dafs Rubian überschüssig blieb; das Präparat wurde mit Alkohol ausgewaschen. Die durch Fällen wässeriger Rubianlösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd dargestellte Verbindung läfst sich nur schwierig filtriren. Bei der Analyse der auf

erstere Art bereiteten Verbindung ergab sich die Zusammensetzung C_{56} H_{34} O_{30}, 6 PbO (darauf, dafs der Kalkgehalt des Rubians auch in die Bleioxydverbindung mit übergehe, nahm Schunck hier keine Rücksicht):

	Aeq.	berechnet		gefunden		
Kohlenstoff	56	336	26,25	26,15	25,73	26,18
Wasserstoff	34	34	2,65	2,64	2,87	2,51
Sauerstoff	30	240	18,76	18,89	18,62	18,51
Bleioxyd	6	670	52,34	52,32	52,78	52,80
		1280	100,00	100,00	100,00	100,00.

Zersetzung des Rubians durch Schwefelsäure oder Salzsäure. — Diese beiden Säuren wirken auf Rubian ganz in derselben Weise ein; die Zersetzungsproducte lassen sich bei Anwendung von Schwefelsäure, die leichter entfernt werden kann, besser untersuchen. Wird eine beträchtlichere Menge Säure zu einer wässerigen Lösung von Rubian gesetzt und zum Sieden erhitzt, so wird die Flüssigkeit schwach opalisirend; bei Anwendung einer weniger verdünnten Lösung zeigen sich bald orangefarbene Flocken. Bei dem Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich diese Flocken in gröfserer Menge ab, und die Flüssigkeit selbst ist nun viel heller gefärbt. Nach dem Filtriren und nochmaligem Sieden des Filtrats mit frisch zugesetzter Säure scheidet sich oft eine neue Menge dieser Flocken ab. Diese orangefarbenen Flocken werden mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Säure ausgewaschen; sie enthalten vier verschiedene Substanzen: 1) *Alizarin;* 2) eine von Schunck früher als *Alpha-Harz*, jetzt als *Rubiretin* bezeichnete Substanz; 3) eine früher als *Beta-Harz*, jetzt als *Verantin* bezeichnete Substanz; und 4) einen früher noch nicht berücksichtigten, von Schunck als *Rubianin* benannten Körper.

Das Alizarin kann leicht dargestellt werden durch Lösen der Flocken in Alkohol, Zusatz von Thonerdehydrat, Filtriren, Behandeln der Thonerdeverbindung mit einer Lösung von

kohlensaurem Kali oder Natron, bis diese nichts mehr aufnimmt, Zersetzen des Rückstands mit Säure, Lösen der hier sich ausscheidenden Alizarinflocken in Alkohol und Krystallisirenlassen. Um den möglichen Einflufs alkalischer Substanzen auf die Bildung von Alizarin zu vermeiden, schlug Schunck folgenden Weg zur Zerlegung der orangefarbenen Flocken ein: Die Flocken werden mit siedendem Alkohol behandelt, mit welchem sie eine röthlichgelbe Lösung geben; es wird siedend heifs filtrirt und der Rückstand mit frischem Alkohol ebenso behandelt, so lange dieser eine dunkelgelbe Farbe annimmt. Es bleibt hierbei vorzüglich *Rubianin* als eine gelbe oder bräunlichgelbe krystallinische Masse zurück, welches nach wiederholter Behandlung mit siedendem Alkohol sich darin löst, und daraus, ebenso wie aus den ersten Auszügen mit siedendem Alkohol, sich bei dem Abkühlen in gelben oder bräunlich-gelben Krystallen ausscheidet. Ist das so erhaltene Rubianin nicht reingelb oder unvollkommen krystallisirt, so enthält es Verantin, von welchem es auf folgende Weise gereinigt wird. Das bei dem Abkühlen der alkoholischen Lösungen Ausgeschiedene wird wiederum in siedendem Alkohol gelöst, und einfach-essigsaures Bleioxyd zugesetzt, welches das Verantin fällt, während das Rubianin in Lösung bleibt und bei dem Erkalten der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit sich in langen citronengelben seidenartigen Nadeln ausscheidet, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Die Verbindung von Bleioxyd mit Verantin kann durch Schwefelsäure zerlegt, und das Verantin dann durch siedenden Alkohol ausgezogen werden. — Die Flüssigkeit, aus welcher sich Rubianin ausgeschieden hat, enthält aufser einem Theil von diesem noch die drei andern Substanzen. Durch Zusatz von essigsaurer Thonerde wird alles *Alizarin* nebst einem Theil des Verantins als dunkelrothes Pulver niedergeschlagen. Der Niederschlag wird mit Alkohol, bis dieser farblos bleibt, ausgewaschen, und dann mit Salzsäure zersetzt,

wo Alizarin und Verantin in rothen Flocken ungelöst bleiben. Diese Flocken werden nach dem Auswaschen mit Wasser wiederum in Alkohol gelöst, und der Lösung einfach-essigsaures Kupferoxyd zugesetzt, wo das Verantin in Verbindung mit Kupferoxyd als röthlichbraunes Pulver gefällt wird; die dunkelpurpurfarbige Flüssigkeit, welche Alizarin-Kupferoxyd enthält, wird mit Salzsäure zersetzt, und die sich ausscheidenden Flocken von Alizarin nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol gelöst, krystallisirt, und durch Umkrystallisiren gereinigt. — Die von der Verbindung der Thonerde mit Alizarin und Verantin abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Salzsäure versetzt und mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Säure und Thonerde ausgewaschen. Was zurückbleibt, wird mit siedendem Wasser behandelt, wo braune harzige Tropfen niederfallen und bräunlichgelbe Flocken im Wasser schwimmen, die mit der Flüssigkeit von der harzigen Masse abgegossen werden; dieses Verfahren wird mit neuen Mengen Wasser wiederholt, bis sich keine Flocken mehr bilden. Die harzige Masse enthält vorzugsweise *Rubiretin*, welches durch Auflösen in kaltem Alkohol gereinigt wird, wo etwas Verantin zurückbleibt. Die bräunlichgelben Flocken enthalten vorzugsweise *Verantin* und Rubianin. Bei Behandlung derselben mit siedendem Wasser löst sich das Rubianin und scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung in orangefarbenen Flocken aus; die Behandlung mit Wasser wird wiederholt, bis dieses Nichts mehr aufnimmt. Die orangefarbenen Flocken von Rubianin werden in siedendem Alkohol gelöst, aus welchem bei dem Erkalten das Rubianin in gelben Nadeln krystallisirt (die Mutterlauge enthält auch etwas Alizarin und Rubiretin, welche auf die oben angegebene Art durch essigsaure Thonerde entfernt werden können). Das bei der Behandlung mit Wasser ungelöst bleibende Verantin wird, zusammen mit dem aus der oben besprochenen Bleioxyd- und Kupferoxyd-Verbindung

erhaltenen, in wenig siedendem Alkohol gelöst, aus welcher Lösung es sich bei dem Erkalten als dunkel-röthlichbraunes oder gelblichbraunes Pulver abscheidet, das durch nochmaliges Lösen in Alkohol gereinigt werden kann.

Diese Substanzen können auch, statt aus reinem Rubian, aus einem mit siedendem Wasser bereiteten Krappauszug dargestellt werden, indem man ihn nach Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure sieden läfst, und den entstehenden dunkelgrünen Niederschlag gerade so, wie oben für die durch Zersetzung des Rubians erhaltenen orangefarbenen Flocken angegeben wurde, behandelt. Die grüne Farbe rührt her von der Zersetzung des Chlorogenins; dieses grüne Zersetzungsproduct ist indefs unlöslich in Alkohol und bleibt defshalb später ohne Einflufs. Doch erhält man so nur sehr wenig Rubianin, an dessen Stelle Rubiacin auftritt.

Die durch Zersetzung von Rubian erhaltenen Krystalle von *Alizarin* waren dunkelgelb, ohne Stich ins Braune oder Rothe. Schunck beharrt dabei, für das krystallisirte Alizarin die Formel $C_{14} H_5 O_4 + 3 HO$ anzunehmen; die Krystalle verlieren bei 100° C. 18,12 pC. Wasser (berechnet 18,24); die bei 100° getrocknete Substanz ergab die Zusammensetzung :

	Aeq.		berechnet	gefunden
Kohlenstoff	14	84	69,42	69,37
Wasserstoff	5	5	4,13	4,07
Sauerstoff	4	32	26,45	26,56
		121	100,00	100,00.

Die durch Fällung der alkoholischen Lösung mit einfach-essigsaurem Bleioxyd erhaltene Bleioxydverbindung ergab 50,41 pC. Bleioxyd, während sich nach der Formel $C_{14} H_4 O_3 + PbO$ 49,90 pC. berechnen. 1 Aequivalent Rubian giebt nach Schunck, unter Austreten von 14 Aequivalenten Wasser, 4 Aequivalente Alizarin :

$$C_{56} H_{34} O_{30} = 4 C_{14} H_5 O_4 + 14 HO.$$

Die von Wolff und Strecker *) für Alizarin aufgestellte Formel C_{20} H_6 O_6 verwirft Schunck, und glaubt, dafs Alizarin, dessen Zusammensetzung dieser Formel entspreche, unrein sey. Namentlich Verantin kann nach ihm in den Krystallen von Alizarin enthalten seyn, und ihnen eine bräunliche oder röthliche Färbung ertheilen; und er führt Analysen von verantinhaltigem Alizarin an, welche den Kohlenstoffgehalt der Wolff-Strecker'schen Formel entsprechend ergaben. Durch blofses Umkrystallisiren läfst sich nach ihm das Alizarin gar nicht von dem Verantin vollständig befreien, wohl aber nach dem oben angegebenen Verfahren durch Behandlung mit essigsaurem Kupferoxyd.

Das *Verantin* (früher als Beta-Harz bezeichnet) ist, nach der oben angegebenen Weise dargestellt, ein röthlich-braunes Pulver, ähnlich Schnupftabak oder geröstetem Kaffee. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und verbrennt dann ohne Rückstand. In einer Glasröhre erhitzt giebt es ein öliges Sublimat ohne eine Spur von Krystallen; letztere nur bei Verunreinigung mit Alizarin. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe; die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure. Verdünnte Salpetersäure wirkt selbst bei dem Sieden nicht darauf ein; concentrirte Salpetersäure löst es bei dem Sieden unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Bildung einer gelben Flüssigkeit, die bei dem Erkalten Nichts ausscheidet. Es löst sich fast gar nicht in siedendem Wasser, aber leicht in siedendem Alkohol. Es löst sich in alkalischen Flüssigkeiten mit schmutzig-braunrother Farbe, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Die Lösung in Ammoniak verliert bei dem Verdunsten das Ammoniak und hinterläfst das Verantin in Form einer durchscheinenden braunen Haut; dieselbe Lösung wird

*) Diese Annalen LXXV, 1.

durch Chlorbarium und Chlorcalcium gefällt. Die alkoholische Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd und essigsaures Kupferoxyd dunkelbraun gefällt. Ist das Verantin frei von Alizarin, so ertheilt es gebeiztem Zeug keine Farbe. — Was andere Chemiker als Purpurin, Oxylizarinsäure oder Krapppurpur bezeichneten, und als einen besonderen, neben dem Alizarin in der Krappwurzel enthaltenen Farbstoff betrachteten, ist nach Schunck wohl nur ein Gemenge von Alizarin und Verantin. Durch Zusatz von Verantin zu einer Lösung von Alizarin in Alkali geht die violette Färbung sogleich in die rothe über, welche als characteristisch für die Lösungen des Purpurins in Alkalien angegeben wurde. Das Verantin und das Alizarin bilden nach Schunck eine Doppelverbindung mit Thonerde, die in siedender Alaunlösung leichter löslich ist, als die Verbindung jeder einzelnen jener Substanzen mit Thonerde. — Die Formel des bei 100° getrockneten Verantins ist nach Schunck $C_{14}H_5O_5$, auf Grund folgender Analysen (es wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt):

	Aeq.	berechnet		gefunden			
Kohlenstoff	14	84	65,11	65,39	65,55	66,01	65,41
Wasserstoff	5	5	3,87	4,11	4,15	3,99	—
Sauerstoff	5	40	31,02	30,50	30,30	30,00	—
		129	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Die durch Fällung der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium bereitete und bei 100° getrocknete Barytverbindung ergab die Zusammensetzung $2\,(C_{14}\,H_4\,O_4,\ BaO) + C_{14}\,H_5\,O_5$:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	42	48,27	48,57
Wasserstoff	13	2,49	3,15
Sauerstoff	13	19,93	18,59
Baryt	2	29,31	29,69
		100,00	100,00.

Die Kupferoxydverbindung ergab, bei 100° getrocknet, einmal die Zusammensetzung C_{14} H_4 O_4, CuO :

	Aeq.		berechnet	gefunden
Kohlenstoff	14	84	52,50	52,24
Wasserstoff	4	4	2,50	3,10
Sauerstoff	4	32	20,00	19,19
Kupferoxyd	1	40	25,00	25,47
		160	100,00	100,00

ein anderes Mal, bei ganz gleicher Darstellung, die Zusammensetzung 3 (C_{14} H_4 O_4, CuO) + C_{14} H_5 O_5 :

	Aeq.		berechnet	gefunden
Kohlenstoff	56	336	55,17	55,54
Wasserstoff	17	17	2,79	3,41
Sauerstoff	17	136	22,34	21,53
Kupferoxyd	3	120	19,70	19,52
		609	100,00	100,00.

Verantin ist hiernach von Alizarin durch den Mehrgehalt von 1 Aeq. Sauerstoff verschieden. Eine ähnliche Beziehung existirt nach Debus *) zwischen Lizarinsäure (Alizarin) und Oxylizarinsäure.

Rubiretin (früher als Alpha-Harz bezeichnet) bildet eine braune, undurchsichtige harzige Masse, die in der Kälte brüchig, in siedendem Wasser weich ist. Stärker erhitzt schmilzt es ohne Zersetzung. Von dem gewöhnlich beigemengten Verantin kann es, jedoch nicht ganz vollständig, durch Lösen in kaltem Alkohol befreit werden, wo der gröfste Theil des Verantins ungelöst bleibt. Es löst sich in Schwefelsäure mit gelblichbrauner Farbe, welche Lösung beim Erhitzen zersetzt wird. Siedende Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe Substanz, die in siedendem Wasser nicht mehr weich wird und sich nur sehr wenig in Alkohol löst. In Alkalien löst es sich mit

*) Diese Annalen LXVI, 351.

bräunlich-rother Farbe, und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt. In einer Glasröhre erhitzt giebt es gewöhnlich ein geringes Sublimat von Alizarin nebst einem braunen Oel. Wenn frei von Alizarin, hat es keine färbende Kraft. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, von verschiedenen Darstellungen, ergab die Zusammensetzung C_{14} H_6 O_4 :

	Aeq.	berechn.	gefunden					
Kohlenstoff	14	68,85	67,87	68,19	68,70	68,24	68,66	68,06
Wasserstoff	6	4,91	5,04	5,07	5,38	5,30	5,20	5,03
Sauerstoff	4	26,24	27,09	26,74	25,92	26,46	26,14	26,91
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Atomgewicht des Rubiretins liefs sich nicht ermitteln; die Analysen der Bleioxyd- und der Barytverbindung ergaben Resultate, die weder unter sich noch mit den bei Analyse des freien Rubiretins erhaltenen stimmten. Unter Zugrundelegung der Formel C_{14} H_6 O_4 (die auch die der Benzoësäure ist) nimmt Schunck an, dafs 1 Aeq. Rubian zu 2 Aeq. Verantin, 2 Aeq. Rubiretin und 12 Aeq. Wasser zerfalle :

Rubian — Verantin — Rubiretin

$$C_{56} H_{34} O_{30} = C_{14} H_5 O_5 + 2 C_{14} H_6 O_4 + 12 HO.$$

Rubianin gleicht dem von Schunck früher beschriebenen Rubiacin in vielen Beziehungen. Aus einer Lösung in siedendem Alkohol scheidet es sich ab in Form citronengelber seidenartiger Nadeln, welche trocken eine verfilzte Masse bilden. Es ist in siedendem Wasser löslicher, in Alkohol weniger löslich als die vorhergehenden Substanzen; seine Farbe ist heller als die des Rubiacins. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, wird dann zu kohliger Masse und verbrennt ohne Rückstand. In einer Glasröhre erhitzt giebt es eine geringere Menge von gelbem krystallinischem Sublimat, als diefs bei Rubiacin der Fall ist. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu gelber Lösung, die sich beim Erhitzen schwärzt und schweflige Säure entwickelt, während eine solche Lösung von

Rubiacin selbst beim Sieden unverändert bleibt. Durch verdünnte oder concentrirte Salpetersäure wird es selbst beim Sieden nicht zersetzt, sondern nur gelöst. In einer kalten Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron, oder in wässerigem Ammoniak, löst es sich nicht, noch verändert es seine Farbe, aber bei dem Sieden damit löst es sich mit blutrother Färbung; aus der Lösung scheidet sich bei längerem Stehen das Rubianin unverändert als gelbe krystallinische Masse aus. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbarium rothe Niederschläge. Die alkoholische Lösung wird durch einfach-essigsaures Bleioxyd nicht gefällt (eine Rubiacinlösung hingegen dunkelroth). Es löst sich in concentrirter Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Färbung, ohne dabei zu Rubiacinsäure zu werden. Gebeizte Zeuge färbt es nur sehr schwach. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, von verschiedenen Bereitungen, ergab :

Kohlenstoff	57,33	57,26	57,29	58,17	57,86	57,68
Wasserstoff	5,52	5,51	5,29	5,73	5,31	5,15
Sauerstoff	37,15	37,23	37,42	36,10	36,83	37,17

Das Atomgewicht des Rubianins liefs sich nicht ermitteln; seine Verwandtschaft zu basischen Substanzen ist nur äufserst schwach. Schunck schwankt zwischen folgenden drei Formeln, denen die gefundenen Zahlen entsprechen :

	$C_{28} H_{17} O_{15}$	$C_{32} H_{19} O_{15}$	$C_{44} H_{24} O_{20}$
Kohlenstoff	58,13	58,00	57,99
Wasserstoff	5,88	5,74	5,47
Sauerstoff	35,99	36,26	36,54.

Unter Zugrundelegung der ersteren Formel, welche Schunck indefs für die weniger wahrscheinliche hält, liefse sich nach ihm die Bildung des Rubianins nach dem Schema erklären :

$$\underset{\text{Rubian}}{C_{56} H_{34} O_{30}} = \underset{\text{Rubianin}}{C_{28} H_{17} O_{15}} + \underset{\text{Verantin}}{2\, C_{14} H_5 O_4} + 7\, HO.$$

Die Flüssigkeit, welche bei der Zersetzung der Rubianlösung durch Sieden mit Schwefelsäure neben den orangefarbenen Flocken bleibt, hat eine schwach gelbe Farbe, wenn sie auch zur vollständigen Zersetzung des Rubians noch so oft mit neuen Mengen Säuren zum Sieden erhitzt wurde. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Bleioxyd wird diese Flüssigkeit farblos, während das kohlensaure Bleioxyd eine röthliche Färbung annimmt; das Filtrat enthält eine Zuckerart. Es wird bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure zur Trockne verdunsten gelassen, da bei Anwendung von Wärme leicht braune Färbung des Rückstands eintritt; es bleibt ein bräunlichgelber durchsichtiger, süfslich und dann etwas bitter schmeckender Syrup. Dieser krystallisirt nicht, noch trocknet er bei gewöhnlicher Temperatur ein. Einige Zeit hindurch auf 100° erwärmt, verliert dieser Körper etwas Wasser, bleibt aber weich und zähe; nach dem Abkühlen ist er brüchig und läfst sich nun pulvern, wird aber an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit bald wieder zu einem Syrup. Er ist in Alkohol löslich. Durch verdünnte Schwefelsäure wird er selbst bei dem Sieden nicht zersetzt, aber bei dem Abdampfen einer solchen Lösung zu einer humusartigen Substanz. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er zersetzt; durch Salpetersäure gleichfalls, wobei sich nur Oxalsäure bildet. Seine wässerige Lösung giebt mit keinem Salz einen Niederschlag; bei dem Kochen derselben mit Aetzkali oder Aetznatron bräunt sie sich unter Ausscheidung eines braunen Pulvers. Endlich ist diese Zuckerart der weingeistigen Gährung fähig. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz ergab sich :

	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	40,00	39,26	39,79	40,33
Wasserstoff	6,66	6,77	6,61	6,41
Sauerstoff	53,34	53,97	53,60	53,26
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Schunck schwankt zwischen den Formeln $C_{14}\ H_{10}\ O_{14}$ und $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$, nach welchen beiden sich dieselben Zahlen berechnen. Nach der erstern Formel würde diese Zuckerart einfach 9 HO mehr enthalten, als das Verantin, und aus 1 Aequivalent Rubian und 6 Aeq. Wasser könnten sich 2 Aeq. der Zuckerart und 2 Aeq. Rubiretin bilden. Die letztere Formel, welche Schunck für wahrscheinlicher hält, macht ihm auch wahrscheinlicher, dafs die Formel des Rubianins (vergl. S. 352) $C_{32}\ H_{19}\ O_{15}$ oder $C_{44}\ H_{24}\ O_{20}$ sey, da sich dann die Bildung der Zuckerart aus Rubian nach einer der beiden folgenden Weisen erklären läfst:

Rubian		Zucker		Rubianin
$C_{56}\ H_{34}\ O_{30} + 9\ HO$	=	$2\ C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$	+	$C_{32}\ H_{19}\ O_{15}$
$C_{56}\ H_{34}\ O_{30} + 2\ HO$	=	$C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$	+	$C_{44}\ H_{24}\ O_{20}$

und namentlich das letztere Schema scheint ihm der Wahrheit am nächsten zu kommen.

Bei der Bildung der besprochenen fünf Zersetzungsproducte des Rubians zerlegen sich nach Schunck mehrere Atome des Rubians gleichzeitig in verschiedener Weise, und je nach den Umständen, verschiedener Temperatur u. a., könne sich das eine oder das andere dieser Producte in gröfserer oder geringerer Menge bilden. Das Alizarin erhielt er immer in geringster Menge; doch hält er es für möglich, das Rubian gänzlich in Alizarin umzuwandeln, welchen letzteren Körper er als allein bei dem Krappfärben wirksam betrachtet, während alle andern dabei nicht allein nutzlos, sondern positiv schädlich seyen.

Versuche über die Vegetation der Gerste in künstlicher Ackererde;

von Dr. *W. Henneberg.*

Von dem Verstande des landwirthschaftlichen Vereins beauftragt, die auf dem botanischen Garten zu Braunschweig befindlichen Versuchskästen, welche seit dem Abgange des Hrn. Prof. Polstorff unbenutzt dastanden, wieder in Gebrauch zu nehmen, überliefs mir Hr. Polstorff auf mein Ersuchen den Verfolg der Vegetationsversuche, welchen er früher sich selbst vorbehalten hatte. Dem nachstehenden Berichte über das Resultat derselben im Sommer 1851 schicke ich sogleich einige Bemerkungen voraus, um meinen Mitarbeiter, Herrn Ohm, botanischen Gärtner hierselbst, und mich gegen den Vorwurf der Selbstüberschätzung unserer Leistungen von vorn herein zu verwahren.

So einfach die Operationen sind, welche bei der Anstellung von Vegetationsversuchen in künstlicher Ackererde zur Anwendung kommen, eine Ausführung derselben in der Weise, dafs eine zutreffende Antwort auf die experimentellen Fragen erwartet werden darf, gehört für den Anfang in das Bereich des frommen Wunsches. Da diefs bei uns in vollem Mafse zutrifft, so wollen wir auch unsere Arbeit nur als „Versuch zu Versuchen" angesehen wissen. Eine Veröffentlichung dieses Versuches rechtfertigt sich aus dem Gesichtspunkte: Vorläufige Hinweisung auf die Fehlerquellen, welche bei einer besonderen Art experimenteller Untersuchungen vorkommen, trägt dazu bei, den späteren Arbeiten auf diesem Felde Erfolg zu sichern.

Hrn. Polstorff's Untersuchungen über die zum Gedeihen der Gerstenpflanze nothwendigen Bestandtheile des Bodens hatten zu dem Schlusse *) geführt:

*) Mittheil. d. landwirthschaftl. Vereins im Herz. Braunschweig XVII, 75.

1) „Ein Boden, welcher ausgestattet mit den geeignetsten und vorzüglichsten physikalischen Eigenschaften für den Pflanzenbau, giebt auf diese allein beschränkt keine Erndten.“

2) „Ein Boden, welcher frei ist von allen organischen Substanzen, giebt den höchsten Erndteertrag, sofern er die geeigneten physikalischen Eigenschaften besitzt und die nothwendigen mineralischen Pflanzennahrungsmittel in passender Form enthält.“

„Um weiter zu gelangen in der Erkenntnifs der Gesetzmäfsigkeit, welche das Pflanzenleben beherrscht, haben wir gegenwärtig, was die Nahrungsmittel des Bodens anlangt, unsere besondere Aufmerksamkeit zu richten :

1) auf die Qualität;
2) auf die Quantität;
3) auf die Form der mineralischen Düngermittel.“

Wir stellten uns hiernach folgende Aufgaben für unsere neuen Versuche über Gerstencultur :

1) Die Versuche Polstorff's hatten das Resultat gegeben, dafs das Hinzukommen eines sogenannten Humusstoffes, Baumerde z. B., zu der aus Mineralkörpern bestehenden Bodenart ohne günstigen Einflufs auf die Vegetation der Gerste gewesen war. Vielmehr hatte im Jahre 1847 *) der Kasten Nr. 7, welcher keine Baumerde enthielt, 1863 Gr. mehr an Korn und Stroh gegeben, als der Kasten Nr. 8, in welchem dieselben Mineralbestandtheile mit ¼ Pfund Baumerde gemischt waren. Eine Wiederholung dieses Versuches schien, da wir den Humus, selbst nach den entschiedensten Gegnern der Humustheorie, als eine Quelle von Pflanzennahrungsmitteln betrachten müssen, von Wichtigkeit.

---

*) Mittheilungen des landwirthschaftlichen Vereins im Herzogthum Braunschweig XV, 43. Auch Ann. d. Chem. u. Pharm. LXII, 180.

2) Um die zweckmäfsigste chemische Form der mineralischen Bestandtheile des Bodens, welcher Gerste tragen soll, zu ermitteln, wählten wir drei verschiedene Compositionen. Die Mineralstoffe wurden das eine Mal in der einfachen Mischung gegeben, welche man als die der Gerstenasche aufführt, mit dem Unterschiede, dafs (aus Rücksicht auf die Praxis) statt phosphorsauren Kalks oder gebrannter Knochen feingemahlene Knochenkohle zur Anwendung kam. In den beiden anderen Fällen wurde diese Mischung so präparirt, dafs die in Wasser unlöslichen Stoffe derselben, vorzugsweise die Knochenerde, in lösliche Verbindungen übergeführt wurden, und zwar das eine Mal durch Behandlung mit Schwefelsäure, das andere Mal durch Calcination des Gemisches in Glühhitze.

3) Der günstige Einflufs einer Düngung mit Ammoniaksalzen auf die Cerealien und Grasarten überhaupt darf zwar nach den Erfahrungen der letzten Jahre nicht mehr bezweifelt werden, doch war es nach der Meinung einiger Pflanzenphysiologen fraglich, ob nicht den Mineraldungstoffen, welche in den ammoniakalischen Düngungsmitteln (Guano und Jauche z. B.) vorkommen, der bedeutendste Theil ihrer günstigen Wirkung zugeschrieben werden müfste, oder ob nicht die Zufuhr von Ammoniak die Vegetation vorzugsweise dadurch unterstützte, dafs sie manche für das Pflanzenleben wichtige Stoffe, welche in einer zur Assimilation weniger geeigneten Form im Boden enthalten sind, leichter assimilirbar machen. Man hat hierbei vorzugsweise die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in wässerigen Lösungen der Ammoniaksalze im Auge gehabt. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse ordneten wir einige Versuche mit reinem Ammoniaksalz (Salmiak) an und fügten dasselbe den drei verschiedenen mineralischen Düngern hinzu.

4) Die Quantität der Düngermittel ward insofern nicht berücksichtigt, dafs man mit verschiedenen Quantitäten derselben comparative Versuche angestellt hätte, sondern jeder Versuchs-

kasten erhielt mit dem Mineraldünger eine solche Menge Aschenbestandtheile, als sechs der stärksten Erndte, welche Hr. Polstorff früher in den Kästen beobachtet hatte, entsprach.

Die Gewichtsmengen der verschiedenen Dünger wurden so berechnet, dafs sie, abgesehen von Schwefelsäure, Wasser und Kohle, gleiche Quantitäten der Elementarbestandtheile enthielten.

Die Versuchskästen sind mit Blei ausgeschlagen, im Boden mit einem Abflufsloche versehen, und im Lichten 2 Fufs lang, 1½ Fufs breit und 1½ Fufs tief. Der künstliche Boden, der zu ihrer Füllung diente, bestand aus 1 Mafstheil eines Gemisches von 1 Gwth. weifsem Bolus, 2 Gwth. Kreide, 1½ Gwth. Holzkohle, und 3 Mafstheilen weifsen Sandes. Aufserdem erhielt jeder Kasten die Aschenbestandtheile von 1½ Pfund trockener Baumerde, theils als Asche, theils als unverbrannte Baumerde. Um die Pflanzen mit löslicher Kieselerde und Kali zu versehen, wandte man ein Feldspathpräparat an, welches durch Glühen von 3 Theilen präparirtem Feldspath mit 5 Theilen gebranntem Kalk erhalten wurde. Man liefs die geglühte Masse an der Luft zerfallen, pulverte das Ganze und theilte den entsprechenden Kästen 1½ Pfund dieser Masse zu. — Zur Darstellung der specifischen Dünger wurden gemischt :

6 Theile Knochenasche oder eine entsprechende Menge Knochenkohle;
½ Theil calcinirte Soda;
1 „ gebrannte Magnesia;
1 „ gebrannter Gyps;
1 „ Kochsalz.

Der Dünger A besteht aus dem blofsen Gemisch dieser Körper, er enthält den phosphorsauren Kalk in der Form von Knochenkohle. 1926 Gr. desselben entsprechen der zu 6 Erndten von 2000 Gr. Korn und 2700 Gr. Stroh auf 3 Quadratfufs hinreichenden Aschenmenge. Die Reaction des Düngers ist alkalisch,

Zur Darstellung des Düngers B (von Polstorff bei den früheren Versuchen angewandt) wurde die Knochenkohle verascht und hierauf mit den übrigen Substanzen zusammen im Tiegel geglüht. 1440 Gr. des Präparats bilden das Aequivalent für 1926 Gr. des Düngers A. Auch B reagirt alkalisch.

Zur Darstellung des Düngers C wurde die Knochenkohle in Wasser vertheilt und mit 50 pC. englischer Schwefelsäure gemischt, darauf Soda und Magnesia, zuletzt Gyps und Kochsalz in das Gemisch eingerührt. 3541 Gr. dieser im Wasserbade eingetrockneten Masse sind äquivalent 1926 Gr. resp. 1440 Gr. der Mischungen A und B. Das fertige Präparat zeigt neutrale Reaction.

107 Gr. Salmiak, welche als Ammoniakdüngung in einzelnen Kästen angewandt wurden, kommen etwa einer Guanodüngung von 350 Pfund per Morgen Preufs. gleich.

Die Vertheilung der Dünger in die verschiedenen Kästen war folgende :

Kasten Nr. I Baumerdeasche;

„ „ II gebrannter Feldspath, Baumerdeasche und Dünger B.

Die übrigen Kästen enthalten sämmtlich gebrannten Feldspath und unverbrannte Baumerde; hinsichtlich der übrigen Dünger unterscheiden sie sich folgendermafsen :

Nr. III Dünger B;
„ IV „ A;
„ V „ C;
„ VI „ B und Salmiak;
„ VII „ A „ „
„ VIII „ C „ „

Der Kasten Nr. I ohne specifischen Gerstendünger sollte das Mafs der Ertragsfähigkeit der künstlichen Ackererde und der damit gemischten Baumerdeasche abgeben.

Die Kästen II und III, welche sich nur dadurch unterscheiden, dafs in dem einen Baumerde unverascht, in dem anderen verascht enthalten ist, beziehen sich auf die Frage nach dem Einflufs der organischen Düngung.

Die Kästen III, IV und V nebeneinander sollten Aufschlufs geben über die zweckmäfsigste Form des Mineraldüngers.

Die Kästen VI, VII und VIII enthalten die verschiedenen Mineraldünger in derselben Folge, wie III bis V, nur kommt gleichzeitig bei ihnen die Salmiakdüngung vor, behufs Lösung der oben unter 3 gestellten Frage.

Die Kästen wurden am 10. Mai 1851 gefüllt, Baumerde und Feldspath 4 bis 5″ tief, und in etwas geringerer Tiefe die specifischen Dünger mit der Hand untergebracht. Die Untermischung der Dungstoffe in so geringer Tiefe unter der Oberfläche geschah in der Voraussicht, dafs die Witterung so regnerisch bleiben würde, als sie bis dahin gewesen war. Dann würde das auffallende Regenwasser die gleichmäfsige Mischung der löslichen Bestandtheile mit der übrigen Ackererde am besten vermittelt haben, während man, wären die Düngermittel bis auf den Boden mit der Erde gemischt, hätte fürchten müssen, dafs ein bedeutenderer Theil von dem durchsickernden Regen aus den Kästen fortgeschwemmt würde. Die Voraussicht des Regens traf nicht ein und man sah sich genöthigt, nach starkem Begiefsen mit destillirtem Wasser die Bestellung zu machen.

Am 17. Mai wurden in jeden Versuchskasten 46 Körner eingelegt, je 2 in ein Pflanzloch, letztere im Verbande und in 5 resp. 4 Zoll von einander entfernten Reihen. Die Saat war gewöhnliche zweizeilige kleine Gerste; ein Korn derselben wog 0,75 Gran, wonach die Einsaat per Kasten 34,4 Gr. circa betrug. Nach der Bestellung wurde den drei letzten Kästen die Salmiakdüngung gegeben.

Die Gerste lief am 27. Mai. Am 7. Juni, als die Pflanzen zweiblätterig und etwa 4″ hoch (bis zur Blattspitze) waren,

wurden sie zu 23 Pflanzen per Kasten verzogen. Der Kasten Nr. I hatte in *rascher Entwickelung* der Pflanzen entschiedenen Vorzug, dagegen zeichneten sich die Pflanzen in den Kästen VI, VII und VIII durch bei weitem dunklere Farbe aus.

Die Beschaffenheit der Erde, namentlich da wo Baumerde fehlte, am auffallendsten im Kasten Nr. II, war nicht die, welche man von einem Gerstenboden verlangt, sondern etwas zu bindig. — Der gehörige Feuchtigkeitszustand ward, wenn es an Regen mangelte, durch Begiefsen mit destillirtem Wasser hergestellt.

Im Fortschritt der Vegetation durchliefen die Pflanzen in dem Kasten Nr. I rasch und gleichmäfsig alle Stadien; die Pflanzen in den übrigen Kästen kamen langsam und ungleichmäfsig nach.

Die Witterung während des Sommers und Herbstes v. J. war ganz dazu geeignet, exacte Resultate, auch wenn alle übrigen Bedingungen günstigen Erfolges in der Anordnung der Versuche erfüllt gewesen wären, unmöglich zu machen. Die Erndte konnte nicht vor dem 9. September begonnen werden; sie zog sich hin bis zum 11. October und wir waren selbst dann noch genöthigt, die Aehren theilweise unreif einzuerndten, da wir sonst die Früchte ganz einzubüfsen fürchten mufsten. Es hatten sich Mäuse eingefunden, welche die reifen Aehren abbissen und entkörnten. Der nicht unerhebliche Verlust, welcher auf diese Weise Statt fand, liefs sich einigermafsen dadurch berechnen, dafs man das Verhältnifs von Stroh zu Korn bei den unversehrten Aehren ermittelte und mittelst der so gefundenen Verhältnifszahl von dem bekannten Gewicht des Strohes auf das Gewicht der fortgetragenen Körner schlofs.

In der folgenden Tabelle sind die corrigirten Erndteresultate mitgetheilt und da, wo nur ein verhältnifsmäfsig geringer Theil der Kornerndte zur Bestimmung der ganzen Erndte diente, das Zeichen (? ?), da wo die Mäuse zwar Schaden, aber in geringerem Mafse gethan, das Zeichen (?) den Zahlen bei-

gefügt. Die Wägungen wurden im Januar 1852 vorgenommen.

Nr. des Kastens	Zeit der Erndte	Zahl		Gewicht des lufttrockenen		Gesammt-Erndte	1 Korn wog	Stoppel 1¼ Zoll lang u. Wurzeln
		der Pflanz.	der Halmen	Strohs	Korns			
				Gr.	Gr.	Gr.	Gr.	Gr.
I	Sept. 9	23	58	672 1,00 :	765 1,14	1437	0,73	110
II	„ 25 bis Oct. 11	21	35	166 1,00 :	273 1,64	439 (?)	0,61	45
III	„ 9 „ „ 11	22	?	565 1,00 :	531 0,94	1069 (?)	0,73	77
IV	Oct. 4 bis 11	23	44	297 1,00 :	405 1,36	702 (??)	0,56	47
V	Spt. 9 bis Oct. 4	23	77	519 1,00 :	614 1,18	1133	0,67	74
VI	Oct. 11	23	79	553 1,00 :	753 1,36	1306 (??)	0,65	90
VII	„ 4 bis 11	23	80	699 1,00 :	748 1,07	1447 (??)	0,53	90
VIII	Sept. 9 bis 25	28	77	898 1,00 :	848 0,94	1746	0,[illegible]8	110

Wenn der Ertrag des ersten Kastens, der keinen specifischen Gerstendünger, sondern nur Baumerdeasche als Dungstoff erhalten hat, den der meisten übrigen bedeutend übertrifft, so können wir diefs nur dem Umstande zuschreiben, dafs in Nr. II bis VIII die Quantität der Mineraldünger, namentlich des Feldspathpräparates, im Verhältnifs zu der damit gemischten künstlichen Erde zu grofs war. Dieselbe Erfahrung ist vor einiger Zeit von Prof. Magnus in Berlin gemacht, dessen Vegetationsversuche in Zuckerkohle erst dann gelangen, als er das Uebermafs der mineralischen Dungstoffe aus derselben durch Extrahiren mit Wasser entfernt hatte.

Deutlich zeigte sich, wie schon erwähnt, der Einflufs der fehlerhaften Mischung vorzugsweise bei Nr. II, wo die Wurzeln der Pflanzen, statt in die Tiefe zu dringen, sich längst der Oberfläche entwickelt hatten, offenbar weil hier das Uebermafs der Dungstoffe fortgeschwemmt war. Nahe unter der Ober-

fläche hatte ferner der Boden dieses Kastens eine Bindigkeit, die der Gerstenpflanze nicht zusagen konnte.

Die Productionsfähigkeit des Bodens im Kasten Nr. I, der keinen specifischen Gerstendünger enthält, erklärt sich leicht. Die Aschenbestandtheile für eine Erndte von 1437 Gr. sind reichlich durch die Holzkohle und die verbrannte Baumerde der Mischung gegeben. Die voraussichtliche rasche Abnahme der Erträge dieses Kastens während folgender Jahre wird einen neuen Beweis für die Unentbehrlichkeit der Aschenbestandtheile liefern.

Lassen wir den Kasten Nr. I aufser Acht und vergleichen die Erndteresultate der übrigen Kästen unter einander, so erhalten wir auf die gestellten Fragen folgende Antworten.

1) Aus dem Vergleich der Kasten Nr. II und III leuchtet hier ein sehr günstiger Einflufs der organischen Düngung hervor. Der Kasten Nr. III, welcher mit unveraschter Baumerde gedüngt wurde, gab nahezu das 2½fache an Gesammtertrag und das 3½fache an Korn mehr, als Nr. II. Wie weit diefs Resultat der physikalischen Bodenverbesserung durch die Baumerdebeimischung zuzuschreiben ist, wie weit ihrer chemischen Wirkung, können wir nicht entscheiden. — Polstorff's Versuche im Jahre 1847 haben, wie erwähnt, eine Ertragserhöhung durch organische Düngung nicht bewahrheitet.

2) Anlangend die zweckmäfsigste chemische Form des Mineraldüngers, ersehen wir aus der Erndtetabelle, dafs die Kästen V und VIII, welche beide mit dem Schwefelsäurepräparat gedüngt wurden, in den beiden correspondirenden Versuchsreihen III — V und VI — VIII die höchsten Erträge geliefert haben. Es wäre daraus zu folgern, dafs die Form der schwefelsauren Salze wenigstens für *einjährige* Wirkung die vorzüglichste sey. — Ob die calcinirte Asche (Polstorff's Präparat) oder die blofse Aschenmischung, Vorzug vor einander hat, läfst sich nicht mit Bestimmtheit aus den Erndteresultaten erschliefsen. Die beiden Kästen III und IV sprechen entschieden für das Polstorff-

sche Präparat; dasselbe hat im Vergleich zur Aschenmischung einen um die Hälfte höheren Gesammtertrag und einen um das Doppelte höheren Körnerertrag geliefert. In den Kästen VI und VII ist das Umgekehrte der Fall, doch sind die Abweichungen zu Gunsten der bloſsen Mischung nicht so bedeutend, als sie bei III und IV zu Gunsten des anderen Düngers gefunden werden.

Wahrscheinlich offenbart sich in diesen Verschiedenheiten des Erfolgs ein besonderer Einfluſs der ammoniakalischen Düngung.

3) Letztere hat den Erfolg durchgehends gesteigert, und zwar in dem Verhältniſs 2931 : 4499, wenn man die Summen der Erndten in den beiden Kastenreihen III — V und VI — VIII gegen einander hält. Diese Ertragserhöhung beobachten wir bei jeder Form des Mineraldüngers, doch nicht überall in gleich hohem Grade : am auffallendsten da, wo die bloſse Mischung unpräparirter Aschenbestandtheile angewandt ist. Der Effect von 107 Gr. Salmiak auf die Erndte in den mit schwefelsauren Salzen gedüngten Kästen wird durch die Zahl 0,53, in den mit calcinirter Asche gedüngten durch die Zahl 0,22 ausgedrückt (die Erträge verhalten sich nämlich wie 1 : 1,53 und 1 : 1,22); der auf gleiche Weise berechnete Werth beträgt bei den mit Aschemischung gedüngten Kästen 1,06.

Hätte der günstige Einfluſs der Salmiakdüngung nur darin seinen Grund, daſs sie die Pflanzen mit einem zu ihrer Constitution nothwendigen Nahrungsstoffe versorgte, so wäre nicht abzusehen, warum dieselbe Quantität das eine Mal eine geringere, das andere Mal eine gröſsere Wirkung hervorgebracht haben sollte. In den vorliegenden Versuchen stellt sich aber eine *Verschiedenheit* des Effects deutlich heraus. Auf die Ursache dieser Verschiedenheit werden wir durch Beachtung der Thatsache hingewiesen, daſs die Ertragserhöhung da am bedeutendsten ist, wo eine aufschlieſsende Präparation der Aschen-

bestandtheile nicht Statt hatte, wo die Phosphorsäure z. B. nur in der Form unlöslicher Knochenerde der Pflanze zu Gebote stand. Die Salmiakdüngung wäre in diesem Falle gleichsam die Vermittlerin einer leichteren Assimilation der Phosphorsäure.

Wir haben demnach auch hier eine *directe* und eine *indirecte* Wirkung des Düngermittels zu unterscheiden.

Der Erfolg der Experimentaluntersuchungen, welche eine weitere Ausbildung der Düngerlehre bezwecken, wird wesentlich davon abhängen, dafs man auf diese Unterschiede Rücksicht nimmt. Bisher lehrt die Erfahrung, namentlich der englischen Landwirthe, wie Verfasser an einem anderen Orte*) nachgewiesen hat, dafs für die höchstgesteigerte Feldcultur die *Masse* gewisser Dungstoffe im Boden ein bedeutendes Moment ist. Die höchste, zu erreichen mögliche, Intensität der Bewirthschaftung eines Gutes erscheint geknüpft an einen *Ueberschufs* von *phosphorsauren Salzen* unter den *mineralischen Stoffen*, an einen *Ueberschufs* von *stickstoffhaltiger Substanz* unter den *Nahrungsmitteln*, welche den wildwachsenden Pflanzen reichlich durch die *Atmosphäre* geliefert werden. Beide, Phosphorsäure und Stickstoff, werden von aufserhalb, als Handelswaare, dem Gute zugeführt.

Wir behalten uns die weitere Verfolgung des speciellen Planes, der dieser Untersuchung zum Grunde liegt, vor, und bitten unseren Schlufsfolgerungen bis auf Weiteres nur den Werth von Hypothesen beizulegen.

---

*) Dr. W. Hamm's Agronom. Ztg. 1851, Nr. 26.

Ueber einige Uranoxydsalze;

von *A. Girard* *).

Man weifs, dafs das schwefligsaure Uranoxydul mit wässeriger schwefliger Säure eine grüne Lösung giebt, welche in Berührung mit der Luft gelb wird, indem sich das Uranoxydul in Uranoxyd umwandelt. Da ich in Pelouze's Laboratorium die Versuche von Péligot, Ebelmen und Rammelsberg über die Uransalze wiederholte, beachtete ich besonders die angeführte Thatsache, und ich suchte zu erfahren, ob bei dieser chemischen Veränderung die Oxydation zuerst die schweflige Säure oder die Basis treffe, mit andern Worten, ob die schweflige Säure auf das Uranoxyd reducirend einwirke oder sich mit ihm verbinde.

Die schweflige Säure vereinigt sich leicht mit dem Uranoxyd und bildet eine Verbindung von ziemlich grofser Beständigkeit.

Wenn man einen Strom gewaschener schwefliger Säure in Wasser einleitet, in welchem nach Mitscherlich's Methode bereitetes Uranoxydhydrat ($U_2 O_3$, HO) suspendirt ist, so löst sich das Oxyd auf und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Ueberläfst man diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich ein in kleinen gelben prismatischen Nadeln krystallisirtes Salz ab. Wird dieses Salz in einem Röhrchen erhitzt, so entwickelt sich Wasser und schweflige Säure, und es bleibt ein Rückstand von Uranoxyd.

Um dieses Salz zu analysiren, behandelte ich es mit Salpetersäure, bis sich keine röthlichen Dämpfe mehr entwickelten; nach Oxydirung der schwefligen Säure verdünnte ich mit Wasser, fällte mit salpetersaurem Baryt uud bestimmte so den Gehalt

---

*) Compt. rend. XXXIV, 22.

an schwefliger Säure. Das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht. Vier Analysen ergaben im Mittel folgende procentische Zusammensetzung:

Uranoxyd 67,4 Schweflige Säure 16,6 Wasser 15,7.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $U_2 O_3, SO_2 + 4 HO$, welche verlangt:

Uranoxyd 67,8 Schweflige Säure 16,9 Wasser 15,3.

Dieses schwefligsaure Salz löst sich sowohl in einer alkoholischen als in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure. Es wird aus der Lösung bei dem Sieden derselben niedergeschlagen. Es zersetzt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber erwärmt entwickelt es schweflige Säure.

Leitet man einen Strom von schwefligsaurem Gas in Wasser, welches Uranoxyd-Ammoniak suspendirt enthält, so löst sich dieses auf, und aus der Flüssigkeit scheidet sich dann ein Gemenge von zwei gelben Salzen ab; das eine ist das neutrale schwefligsaure Salz, das andere das körnige basische schwefligsaure Salz, welches von Berthier bei dem Kochen eines Uranoxydsalzes mit schwefligsaurem Ammoniak erhalten wurde. — Wässerige schweflige Säure wirkt auf Uranoxydhydrat nicht ein und löst es nicht auf.

Die Zusammensetzung dieses Salzes (1 Aequivalent Säure auf 1 Aequivalent Basis) scheint mir einen Beweis mehr dafür abzugeben, dafs das Uranoxyd sich wie ein Oxydul RO verhält, wie diefs Péligot dargethan hat. Von diesem Gesichtspunkt aus erschien es mir interessant, das pyrophosphorsaure Uranoxyd darzustellen, da die Pyrophosphorsäure stets 2 Aequivalente Basis auf 1 Aequivalent Säure aufnimmt, wenn die Basis ein Oxydul RO ist. Das Salz, welches ich erhalten habe, $2 U_2 O_3, PO_5$, hat genau die Zusammensetzung, welche man nach Péligot's Theorie erwarten konnte.

Setzt man eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron zu einer Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd, so erhält

man einen voluminösen gelben Niederschlag von pyrophosphorsaurem Uranoxyd, welcher, namentlich bei Anwendung heifser Lösungen, eine krystallinische Masse bildet und sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst.

Zur Analyse dieses Salzes nahm ich eine bei 100° getrocknete Menge desselben, löste sie in Salpetersäure und liefs mit einem bekannten Gewichte Zinn kochen, nach Reynoso's Methode; alle Phosphorsäure blieb als phosphorsaures Zinnoxyd unlöslich zurück, aus welchem sich das Gewicht der Phosphorsäure ergab. Die Flüssigkeit wurde dann mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht. Vier Analysen gaben mir im Mittel die procentische Zusammensetzung :

Uranoxyd 79,9 Phosphorsäure 19,6,

welche Zahlen für das getrocknete Salz der Formel $2\,U_2\,O_3$, PO_5 entsprechen, welche verlangt :

Uranoxyd 80 Phosphorsäure 20.

Bei dem Trocknen dieses Salzes bei 100° verliert es 11 pC., was 5 Aequivalenten Wasser entspricht. Die wahre Formel des Salzes ist somit $2\,U_2\,O_3$, $PO_5 + 5\,HO$.

Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es löst sich in Salpetersäure; die Alkalien fällen es aus dieser Lösung. Bei rascher Fällung ist es schön gelb und zeigt sich unter dem Mikroscop in Form kleiner körniger Krystalle; an der Luft verwittert es und wird blafsgelb.

Seine Löslichkeit in einem Ueberschufs des Lösungsmittels unterscheidet es von dem gewöhnlich-phosphorsauren Salz. Man kann sogar dieses Verhalten anwenden, um ein phosphorsaures Salz von einem pyrophosphorsauren zu unterscheiden. Setzt man zu der Lösung einen Tropfen einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd, so bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher, wenn das Salz ein pyrophosphorsaures ist, sich wieder auflöst, während er ungelöst bleibt, wenn das Salz ein gewöhnlich-phosphorsaures ist.

Notiz in Beziehung auf die Analyse bittererdehaltiger Mineralwasser;

von *H. Tillmanns.*

Um die Fehlerquelle zu vermeiden, welche die leichte Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums bei der Bestimmung der fixen Bestandtheile von Mineralwasser hervorruft, ist der Zusatz einer abgewogenen Menge von schwefelsaurem Kali ein geeignetes Mittel. Verschiedene andere Zusätze, wie kohlensaures Natron oder Chlorammonium, wurden schon vorgeschlagen, jedoch in beiden Fällen darf keine starke Hitze angewendet werden, da die gebildete kohlensaure Magnesia sich zersetzt und Chlorammonium flüchtig ist.

Alle diese Uebelstände werden durch Zusatz von schwefelsaurem Kali aufgehoben :

$$2\,(SO^3, KO) + Cl\,Mg = (SO^3, KO + SO^3, MgO) + Cl\,K.$$

Das Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali schmilzt in der Glühhitze ohne sich zu zersetzen.

1) 0,240 Grm. reine Magnesia in Salzsäure gelöst geben
0,5660 Grm. Chlormagnesium
dazu 2,2540 „ schwefelsaures Kali
2,8190 Grm., welches Gewicht die Masse nach zweimaligem starken Glühen beibehielt.

2) 0,176 Grm. MgO = 0,4171 Grm. Cl Mg
dazu 1,4990 „ SO^3, KO
1,9161 Grm. Nach sehr heftigem Glühen wog die Masse 1,914 Grm.

3) 0,468 Grm. MgO = 1,0592 Grm. Cl Mg
dazu 3,7520 „ SO^3, KO
4,8112 Grm.

Die Menge betrug nach wiederholtem starken Glühen 4,810 Grm.

Der kleine Verlust in Nr. 1 und 2 dürfte wohl der Verflüchtigung des gebildeten Chlorkaliums zugeschrieben werden, da wiederholt sehr stark im offenen Tiegel geglüht wurde. Auch mufs man den Rückstand nur allmälig erhitzen, da SO^3, KO sowie Cl K sehr stark verknistern. Im bedeckten Tiegel fallen diese Vorsichtsmafsregeln natürlich fort.

Analyse der Asche von gesalzenem Ochsenfleisch und von Schinken;

von *C. Thiel.*

Gesalzenes Ochsenfleisch, wie man solches in Gasthäusern erhält, wurde von Fett und Haut sorgfältig befreit, bei ungefähr 100° getrocknet, dann vorsichtig in einem hessischen Tiegel bei gelinder Hitze verkohlt und die erhaltene Kohle bei kaum bemerkbarer Rothglühhitze in der Muffel eingeäschert. Ich erhielt nach 5 bis 6 Stunden eine ziemlich weifse Asche, welche die Porcellanschale kaum angegriffen hatte.

Es gaben 1053 Grm. dieser Fleischsorte 491 Grm. trockenes Fleisch (bei 100°) und 15,834 Grm. Asche.

Die Asche besafs eine stark alkalische Reaction und enthielt folgende Bestandtheile : Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, und einen in Säuren unlöslichen Rückstand von Kohle und Sand. Ich bestimmte nun dieselben in 3 verschiedenen Portionen und zwar auf folgende Weise.

Die erste Portion löste ich in verdünnter Salzsäure, filtrirte den unlöslichen Rückstand auf ein gewogenes und bei 100° getrocknetes Filter. Das Filtrat wurde mit essigsaurem Ammoniak versetzt, das gefällte phosphorsaure Eisenoxyd abfiltrirt, und die

Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschufs versetzt. Das Filtrat vom oxalsaurem Kalk wurde nun mit Ammoniak übersättigt, um die phosphorsaure Magnesia niederzuschlagen, und dann wurde noch im Filtrat der Rest der Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak niedergeschlagen und bestimmt.

Die zweite Portion wurde in Salpetersäure gelöst, dann die von Kohle und Sand abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde dann etwas eingedampft und zur Bestimmung der Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt versetzt.

In der letzten Portion wurden die Alkalien bestimmt. Die Asche wurde in Salpetersäure gelöst, dann nach Entfernung des unlöslichen Rückstandes mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt; es wurden dadurch Eisenoxyd, Kalk und Magnesia als phosphorsaure Salze niedergeschlagen; im Filtrat wurde die noch vorhandene Phosphorsäure mittelst essigsauren Bleioxyds entfernt, und der überschüssige Bleizucker mit kohlensaurem Ammoniak und zuletzt mit etwas Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun in einer Platinschale mit Salzsäure eingedampft, die Chloralkalimetalle gewogen, und dann das Kali als Kaliumplatinchlorid bestimmt, während das Natron aus dem Verlust berechnet wurde.

Es gaben nun 2,672 Grm. Asche 0,147 Grm. Kohle und Sand, 0,035 Grm. CaO, CO_2, 0,028 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd, 0,152 Grm. 2 MgO, PO_5 für sämmtliche Magnesia, und 0,739 Grm. 2 Mg, PO_5 für die noch übrige Phosphorsäure.

Weiter gaben 0,784 Grm. Asche 0,823 Grm. Ag Cl, 0,0016 Grm. SiO_3 und 0,014 Grm. BaO, SO_3.

Endlich erhielt ich von 1,035 Grm. Asche 0,892 Grm. Chloralkalimetalle und 1,331 Grm. R Cl, Pt Cl_2.

Die Asche hat hiernach folgende procentische Zusammensetzung :

	Direct gefunden	Nach Abzug des Chlornatriums, der Kieselsäure und des unlöslichen Rückstandes auf 100 berechnet
Kohle und Sand	5,50	—
Chlor	25,95	—
Natrium	16,82	—
Kali	24,70	49,01
Kalk	0,73	1,44
Magnesia	1,90	3,77
Phosphors. Eisenoxyd	1,04	2,06
Phosphorsäure	21,41	42,49
Schwefelsäure	0,62	1,23
Kieselsäure	0,20	—
	98,87	100,00.

Der Aschengehalt beträgt 3,22 pC. des bei 100° getrockneten Fleisches.

Das Schinkenfleisch wurde auf dieselbe Weise eingeäschert, und die Analyse der Asche ebenfalls so ausgeführt wie bei dem gesalzenen Ochsenfleisch. Ich erhielt von 1645 Grm. rohen Schinkens 109,07 Grm. Asche und von 15,718 Grm. des bei 100° getrockneten Fleisches 3,084 Grm. Asche, somit 19,62 pC. des trockenen Schinkens.

Es gaben 2,965 Grm. Asche 0,007 Grm. Kohle und Sand, 0,022 Grm. CaO, CO_2, 0,003 Grm. phosphorsaures Eisenoxyd, 0,045 Grm. $2\,MgO, PO_5$ für die gesammte Magnesia, und 0,173 Grm. $2\,MgO, PO_5$ für die übrige Phosphorsäure.

Ferner erhielt ich von 3,238 Grm. Asche 0,012 Grm. BaO, SO_3 und von 0,231 Grm. Asche 0,502 Grm. Ag Cl.

Es gaben weiter 2,228 Grm. Asche 2,167 Grm. Chloralkalimetalle und 0,7739 Grm. $R\,Cl, Pt\,Cl_2$.

Es ergiebt sich hieraus folgende Zusammensetzung der Schinkenasche :

	Direct gefunden	Auf 100 berechnet nach Abzug des Chlornatriums, Chlorkaliums, der Kohle und des Sandes
Kohle und Sand	0,23	—
Kali	5,30	47,41
Kalk	0,41	3,66
Magnesia	0,54	4,83
Phosphors. Eisenoxyd	0,10	0,89
Kalium	1,25	—
Natrium	34,06	—
Chlor	53,72	—
Phosphorsäure	4,71	42,13
Schwefelsäure	0,12	1,08
	100,44	100,00.

Beide Analysen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig ausgeführt.

Analyse der Asche von ungesalzenem Schweinefleisch *);

von *Echevarria.*

	Direct gefunden	Nach Abzug von Sand und Kohle auf 100 berechnet
Kali	35,83	37,79
Natron	3,81	4,02
Kalk	7,15	7,54
Magnesia	4,56	4,81
Eisenoxyd	0,33	0,35
Phosphorsäure	42,16	44,47
Natrium	0,38	0,40
Chlor	0,59	0,62
Sand	2,74	—
Kohle	0,51	—
	98,06	100,00.

*) Hr. Thiel fand in dem bei 100° getrockneten Fleische 4,40 pC. Asche. D. R.

Ueber das Anfressen der zinnernen Kühlröhren in kupfernen Kühltonnen;

von *Fr. A. Wolff* in Heilbronn.

Es kömmt öfters vor, dafs zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen bei etwas salz- oder kalkhaltigem Wasser in kurzer Zeit so angefressen werden, dafs sie bald ganz unbrauchbar sind. Die Ursache der Zerstörung ist die galvanische Reaction zwischen Kupfer und Zinn; man hat defshalb die Kühltonnen inwendig verzinnt, jedoch natürlich ohne Erfolg, so lange man keine verzinnte Kupfertafeln erhalten kann, die mit einer Zinnschichte von ¼ Linie Dicke bedeckt sind. Das Umwickeln der Röhren mit Zinkstreifen schützt etwas mehr, aber auch nicht genügend. Da das Anfressen der zinnernen Röhren in zinkernen Kühltonnen nicht vorkommt, so würde es vielleicht wirksam seyn, die kupfernen Tonnen inwendig zu verzinken; das Verzinken des Kupfers hat aber bis jetzt noch seine besonderen Schwierigkeiten; ich bin daher auf den Gedanken gekommen, die kupfernen Tonnen inwendig mit einer Oelfarbe aus *Zinkweifs*, nicht Bleiweifs, anzustreichen.

Der Erfolg ist bis jetzt zufriedenstellend; die Röhren in einer kupfernen Tonne, mit denen ich viele Versuche machte, um sie vor dieser schädlichen Einwirkung zu schützen, und defshalb auch schon, aber ohne Erfolg, die Tonne mit Bleiweifs angestrichen hatte, blieben nach dem Anstrich mit *Zinkweifs ganz unversehrt*.

Zinkweifs ist nicht theurer als Bleiweifs, und kann somit jede kupferne Tonne, deren Röhren angefressen zu werden scheinen, ohne alle Mühe und Kosten inwendig angestrichen und die Röhren vor dem Anfressen geschützt werden.

Bei der Wichtigkeit der Sache glaube ich, dafs diese Mittheilung denen Herren, welche kupferne Tonnen besitzen, willkommen seyn wird.

Ueber den Inosit;
von *J. Scherer* *).

Scherer fand, dafs der Inosit bei der von ihm früher **) dafür angegebenen Bereitungsart nicht etwa durch Einwirkung der Schwefelsäure auf einen anderen Körper als Zersetzungsproduct des letzteren entsteht, sondern dafs auch bei Anwendung von nur so viel Schwefelsäure, dafs der vorher zugesetzte Baryt nicht ganz vollständig ausgefällt wird, Inosit erhalten wird.

Eine characteristische Reaction des Inosits ist nach Scherer folgende. Dampft man den Inosit oder eine denselben enthaltende Mischung mit Salpetersäure auf dem Platinblech fast bis zur Trockne ein, übergiefst den Rückstand sodann mit Ammoniak und etwas Chlorcalcium, und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockne, so zeigt sich auf dem Platinbleche eine lebhaft rosenrothe Färbung. Andere Kohlehydrate, wie Milchzucker, Stärkmehl, Rohrzucker, Traubenzucker, geben dieselbe durchaus nicht. Die Reaction ist ebenso characteristisch als empfindlich. Ein halbes Milligramm Inosit giebt noch eine sehr intensive Färbung ***).

---

*) Im Auszug aus den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg, 1851, Bd. II, S. 212.

**) Diese Annalen LXXIII, 322.

***) Socoloff erhielt bei Versuchen, welche in dem Laboratorium zu Giefsen angestellt wurden, den Inosit leicht aus dem Herzmuskel, aber keine Spur desselben aus anderer Muskelflüssigkeit. Nach einer Mittheilung von Prof. Scherer ist Dr. Panum aus Kopenhagen bei Versuchen, die in Scherer's Laboratorium angestellt wurden, ganz zu demselben Resultate gelangt. Die oben angegebene Reaction des Inosits ist sehr deutlich und leicht zu erhalten.

D. R.

Darstellung von reinem Methylalkohol.

Es ist bekannt, wie schwierig es ist, aus dem rohen Holzgeist reinen Methylalkohol zu bereiten. Die folgende Methode, die sich auf die Krystallisationsfähigkeit des oxalsauren Methyläthers gründet, scheint wenigstens für die Darstellung im Kleinen die zweckmäfsigste zu seyn.

Man vermischt den Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und destillirt das braune Gemische in einer tubulirten Retorte über 2 Gewichtstheile saures oxalsaures Kali (Kleesalz). Es ist vielleicht gut, die Masse, ehe man destillirt, etwa 24 Stunden lang stehen zu lassen. Es geht zuerst eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit über und dann kommt, schon in dem Halse der Retorte erstarrender Oxaläther. Man wechselt nun die Vorlage und setzt die Destillation fort, so lange noch Oxaläther übergeht, den man durch gelindes Erwärmen aus dem Halse ausfliefsen läfst, zwischen Löschpapier stark auspreſst und über Schwefelsäure oder durch längeres Schmelzen von der kleinen Menge anhängender flüchtiger Producte befreit. Man erhält ihn so unmittelbar vollkommen farblos. Die zuerst übergegangene brennbare Flüssigkeit enthält noch ziemlich viel Oxaläther aufgelöst, den man nach dem Verdunsten in gelinder Wärme daraus krystallisirt erhalten kann. Der von mir angewandte rohe Holzgeist, der so unrein war, dafs er mit Wasser milchig wurde, lieferte auf diese Weise über ¼ seines Gewichts reinen Oxaläther.

Um Methylalkohol aus dem Oxaläther zu bereiten, wird es wohl am zweckmäfsigsten seyn, denselben blofs mit Wasser zu destilliren, wodurch er bekanntlich in Oxalsäure und Methylalkohol verwandelt wird. Bei der Destillation mit trockenem Kalkhydrat wird er nicht zersetzt, und bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge geschieht diefs nur partiell, indem sich ein sehr schwerlösliches Methyl-Kalisalz bildet, welches jetzt näher untersucht wird.

W.

Ausgegeben den 17. März 1852.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band VI.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1852.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

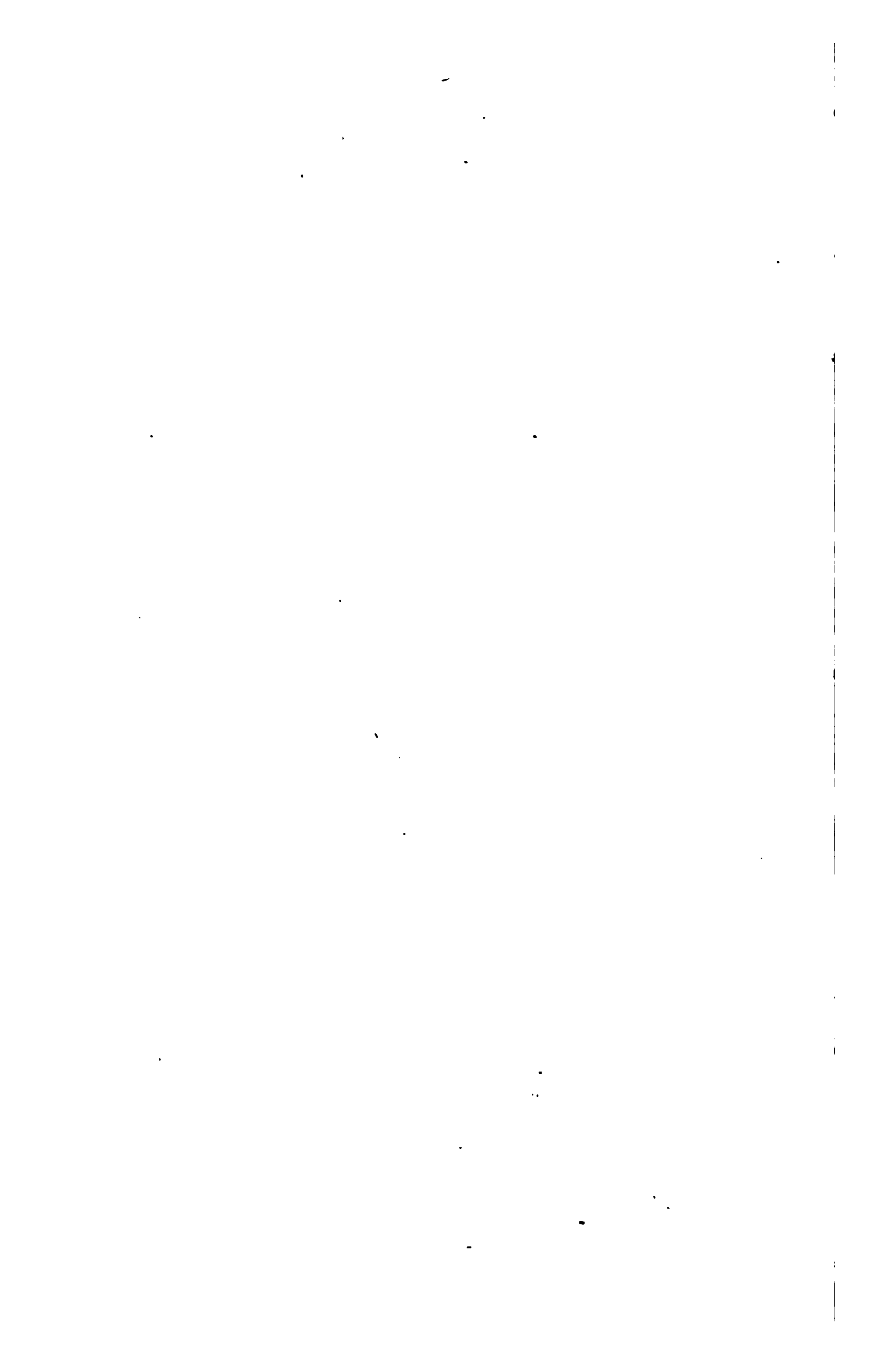
von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Band LXXXII.

(Mit einer lithographirten Tafel.)

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1852.



Inhaltsanzeige des LXXXII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXII. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs des Processes der Gasbereitung;

von *E. Frankland.*

(Gelesen vor der Manchester Literary and Philosophical Soc. Jan. 13. 1852).

Seit den ersten paar Jahren ihres Bestehens hat die Gasfabrikation, deren Wichtigkeit allgemein anerkannt werden mufs, aufserordentlich geringe Fortschritte gemacht, obgleich das dadurch gewonnene künstliche Licht beinahe ein Lebensbedürfnifs geworden ist. Es ist wahr, dafs man, so weit der mechanische Theil des Processes in Betracht kommt, wesentliche Verbesserungen erzielt hat, und wir sind jetzt im Stande, durch die Anwendung neuer Reinigungsmethoden das Gas frei von jedem zweckwidrigen Bestandtheil darzustellen; allein man mufs bedenken, dafs die Erzeugung des Leuchtgases wesentlich auf chemischen Principien beruht, indem die Producte jeder trocknen Destillation von der Modification der chemischen Verwandtschaft durch die Einwirkung der Hitze bedingt werden. Bei einem sorgfältigen Studium der Resultate der schönen und gründlichen Untersuchungen des verstorbenen Dr. Henry über diesen Gegenstand mufs man sich wundern, wie gering verhältnifsmäfsig der Boden ist, welchen man in demjenigen Theile der Gasfabrikation, welchen ich den gaserzeugenden nennen möchte,

gewonnen hat, seitdem sich dieser ausgezeichnete Forscher mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigte. Man hat freilich bessere Sorten von Kohle und auch einige neue Materialien versucht und in Gebrauch genommen, man hat die Gasentwicklung durch Verminderung des Drucks innerhalb der Retorten erleichtert, man hat Versuche gemacht, das Verhältnifs der leuchtenden Stoffe zu vergröfsern, indem man durch Regulirung der Temperatur den ihre Entwickelung am besten befördernden Hitzegrad hervorbrachte, allein man hat kein *neues Princip* auf den Procefs der Gaserzeugung angewandt. Die angeführten Versuche sind zwar nicht ohne Erfolg geblieben, aber aus Dr. Henry's Angaben über die Qualität und Quantität der aus der gewöhnlichen Steinkohle und der Cannelkohle erhaltenen Gasarten, welche 1819 bekannt gemacht wurden, geht hervor, dafs in Bezug auf die Quantität des aus einer gegebenen Gewichtsmenge Kohle gewonnenen Gases sowohl, als auf dessen Leuchtkraft, dadurch wenig gewonnen wurde. Ebensowenig hat sich unsere Kenntnifs der Bestandtheile des Kohlengases ausgedehnt, obgleich unsere Mittel für die Untersuchung von Gasen mit der Vervollkommnung der Methoden der Gasanalyse durch die Arbeiten von Bunsen, Kolbe, Regnault und Anderen bedeutend erweitert worden sind.

Unter diesen Umständen gebe ich mich der Hoffnung hin, dafs die in den folgenden Blättern enthaltenen Beobachtungen, so unvollkommen sie auch in vielen Beziehungen sind, doch als Beiträge zu unserer Kenntnifs dieses wichtigen Fabrikationszweiges nicht ganz ohne Nutzen seyn mögen. Sie wurden durch eine ausgedehnte Reihe von Versuchen veranlafst, welche ich auf die Aufforderung zweier Kaufleute in Manchester über einen neuen Procefs der Gasfabrikation, der unter dem Namen „White's Hydrocarbon procefs" bekannt ist, anstellte, und vor Kurzem beendigt habe. Indem ich auf diese Versuche und die daraus sich ergebenden Schlüsse näher eingehe, werde ich mich bemühen,

alle commerciellen Beziehungen des Gegenstandes so viel als möglich zu vermeiden und mich nur auf die streng wissenschaftliche Seite der Sache beschränken.

Der gewöhnliche Procefs der Gasbereitung besteht bekanntlich darin, dafs man gemeine Steinkohle oder Cannelkohle in verschlossenen Gefäfsen von angemessener Form und Gröfse der Rothglühhitze aussetzt, bis die flüchtigen Bestandtheile ganz oder zum gröfsten Theil ausgetrieben sind. In der Retorte bleiben Coaks zurück und die verflüchtigten Substanzen bestehen aus condensirbaren Dämpfen und permanenten, mit diesen Dämpfen mehr oder weniger gesättigten Gasen. Die aus einem gegebenen Gewicht Kohle erhaltene Coaksmenge scheint durch Aenderungen der Temperatur in den bei der Gasbereitung gewöhnlich beobachteten Gränzen keine bedeutendere Vergröfserung oder Verringerung zu erfahren, allein die relative Menge sowohl, als die Qualität der flüssigen und gasförmigen Producte hängt wesentlich von der Temperatur ab, welcher das in der Retorte enthaltene Material ausgesetzt wird. Man kann hier als allgemeine Regel aufstellen, dafs, je niedriger die Hitze ist, um so gröfser der Betrag der flüssigen Producte auf Kosten der gasförmigen, und, je höher die Temperatur, um so bedeutender die Ausbeute an Gas, wobei die flüssigen Producte gleichzeitig verringert werden; allein nicht nur die relative Menge des erhaltenen Gases ändert sich hierbei, sondern auch seine Qualität wird wesentlich von dem angewandten Temperaturgrade beeinflufst, indem das bei niedrigen Temperaturen gewonnene Gas gewöhnlich dem bei höheren Temperaturen entwickelten vorzuziehen ist.

Das so erzeugte Gas enthält verschiedene Bestandtheile, welche, um es als Leuchtmaterial brauchbar zu machen, zuerst entfernt werden müssen. Da es indessen nicht meine Absicht ist, hier die zur Reinigung des Gases benutzten Methoden zu besprechen, oder in die Einzelnheiten der gebräuchlichen Pro-

1*

cesse der Fabrikation einzugehen, da diese von Hrn. **Leigh** voriges Jahr in einer ausgezeichneten Abhandlung (gelesen vor der Manchester Lit. and Phil. Soc.) vollständig und klar entwickelt worden sind, so beschränke ich mich auf einige allgemeine Beobachtungen über den relativen Werth der Bestandtheile der aus der Steinkohle oder anderen Substanzen gewonnenen Gase und auf Betrachtungen über die Quantität und Qualität des Gases, welches aus den gewöhnlich angewandten Materialien in gereinigtem Zustande erhalten werden kann, so wie über die Methoden, wodurch man die eine oder die andere erhöhen kann.

Die Bestandtheile des gereinigten Gases sind Wasserstoff, leichter Kohlenwasserstoff, Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas nebst anderen Gasen mit der allgemeinen Formel C_nH_n; ferner die Dämpfe von Kohlenwasserstoffen mit der Formel $C_n H_n$ und $C_n H_{(n-6)}$ und aufserdem noch andere Kohlenwasserstoffe, deren Formeln unbekannt sind; hierzu kommen noch kleine Mengen von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelkohlenstoffdampf, die wir indessen für unseren jetzigen Zweck vollkommen vernachlässigen können.

Man hat immer angenommen, dafs der Wasserstoff und das Kohlenoxydgas keine Leuchtkraft besitzen und dafs das von dem Kohlengas erhaltene Licht der Anwesenheit des leichten Kohlenwasserstoffs, des ölbildenden Gases und anderer Kohlenwasserstoffe zugeschrieben werden müsse. Durch die weiter unten näher ausgeführten Versuche hoffe ich indessen zu beweisen, dafs auch der leichte Kohlenwasserstoff für alle praktischen Zwecke vollkommen aller Leuchtkraft entbehrt, und dafs daher alles Licht dem ölbildenden Gas und den Kohlenwasserstoffen zugeschrieben werden mufs. Diese Sache ist insofern von Wichtigkeit, als wir finden werden, dafs dadurch die Schätzung der Leuchtkraft verschiedener Gasproben sehr vereinfacht wird, und dafs die Natur der verbrennlichen, als Verdünnungsmittel des ölbildenden Gases und der Kohlenwasserstoffe

dienenden Gase durchaus keinen Einflufs auf die Quantität des von der Mischung gelieferten Lichtes hat.

Die Bestandtheile des Steinkohlengases und anderer Leuchtgase lassen sich in zwei Klassen bringen, in die der leuchtenden und die der nicht leuchtenden Bestandtheile; zu der ersten Klasse wird das ölbildende Gas nebst den übrigen oben erwähnten Kohlenwasserstoffen zu zählen seyn, zu der zweiten gehört der leichte Kohlenwasserstoff, der Wasserstoff und das Kohlenoxydgas. Der ersten Klasse allein gehört die Leuchtkraft eines Gasgemenges an, aber immer ist auch irgend ein Glied der zweiten Klasse als Verdünnungsmittel unentbehrlich, weil sonst die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe ohne die gleichzeitige Production vielen Rauches und einen entsprechenden Verlust an Licht mit vielen Schwierigkeiten verknüpft seyn würde. Die Glieder der ersten Klasse werden alle bei Weifsglühhitze augenblicklich, bei Rothglühhitze langsamer zersetzt, wobei sie allen, oder den gröfsten Theil ihres Kohlenstoffs in der Form sehr kleiner Partikelchen absetzen, welche ebenso viele Centra für die Ausstrahlung von Licht in der Gasflamme bilden; je gröfser die Anzahl solcher gleichzeitig in einer Flamme vorhandenen Kohlenstoffpartikelchen ist, um so gröfser wird auch die von dieser Flamme ausgehende Lichtmenge seyn. Es wird hieraus klar, dafs der Werth dieser Kohlenwasserstoffe für die Lichtproduction in directem Verhältnifs zu der in einem gegebenen Volume enthaltenen Kohlenstoffmenge steht, und von der mit diesem Kohlenstoff verbundenen Menge Wasserstoff ganz unabhängig ist, und es sind daher die dichtesten oder die am leichtesten condensirbaren Gase der ersten Klasse zugleich auch die, welche die stärkste Leuchtkraft besitzen. Alle dieser Klasse angehörigen Verbindungen werden, wie schon erwähnt, bei Rothglühhitze mehr oder weniger rasch zersetzt, und bei dem gewöhnlichen Procefs der Gasbereitung überziehen sich die inneren Flächen der Retorten bald mit einer, aus dieser Quelle stam-

menden Schichte Kohlenstoff. Die Ausdehnung dieser Zersetzung ist nun einerseits abhängig von der Länge der Zeit, während welcher die Gase der erhitzten Umgebung ausgesetzt sind, und andererseits von der Anzahl der Partikelchen, welche mit den rothglühenden Flächen in Berührung stehen, und es stünden uns demnach zwei Wege offen, diese Zersetzung zu beschränken. Der eine würde darin bestehen, dafs man die Gase schnell aus der Retorte hinausschaffte, der andere würde in einer Vermischung der leuchtenden Bestandtheile mit nicht leuchtenden zu suchen seyn, indem es klar ist, dafs die Anzahl der Atome von ölbildendem Gas, die sich mit einer gegebenen Fläche in Contact befinden, nur halb so grofs seyn wird, wenn dieses Gas mit einem gleichen Volume Wasserstoff verdünnt worden ist, als sie ohne eine solche Beimischung gewesen seyn würde.

Die Gase der zweiten Klasse, oder die nicht leuchtenden Gase, haben aufser dem eben angeführten Nutzen noch die Eigenschaft, dafs sie als Lösungsmittel für die Dämpfe solcher Kohlenwasserstoffe dienen, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder fest sind; sie setzen uns dadurch in Stand, eine weitere Quantität von leuchtenden Stoffen in Gasform zu bringen, in der dieselben so lange bleiben, als die Temperatur nicht unter den Sättigungspunkt herabsinkt. Der dadurch erhaltene Gewinn an Leuchtkraft wird vielleicht aus folgendem Beispiel deutlicher werden. Nehmen wir an, 100 Cubikzolle ölbildenden Gases, die sich mit dem Dampfe eines flüchtigen Kohlenwasserstoffes sättigen könnten, von dem ein gegebenes Volum dreimal soviel Kohlenstoff enthielte, als dasselbe Volum des ölbildenden Gases, nähmen 3 Cubikzoll dieses Dampfes auf; setzen wir jetzt den Werth von 1 Cubikzoll des ölbildenden Gases als Einheit, so wird die Leuchtkraft des 103 Cubikzolle einnehmenden Gemenges des ölbildenden Gases mit dem Dampfe des Kohlenwasserstoffes 109 seyn. Fügen wir nun diesen 103 Cubikzollen noch 100 Cubikzolle Wasserstoffgas hinzu, so wird die Mischung

jetzt noch drei weitere Cubikzolle des Kohlenwasserstoffdampfes aufnehmen können und die Leuchtkraft des neuen, 206 Cubikzolle erfüllenden Gasgemenges wird jetzt 118 seyn. Der Wasserstoff hat also hier eine Zunahme der Leuchtkraft bewirkt, die 9 Cubikzollen des ölbildenden Gases gleichkommt, also beinahe 4,5 pC. des Volums der gemischten Gase beträgt. Wenn wir berücksichtigen, dafs die Kohlennaphta sehr leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe enthält und dafs diese der Ueberschufs über die an die Gase, aus denen sie verdichtet wurden, nach deren Sättigung gebunden bleibenden Mengen sind, so ist die Wichtigkeit dieser Function der nicht leuchtenden Klasse der brennbaren Gase hinlänglich in die Augen fallend. Ich will hierzu noch bemerken, dafs die nicht brennbaren Gase für diesen Zweck nicht würden gebraucht werden können, da die Abkühlung, welche sie später bei dem Verbrennen des Gases in der Flamme nothwendig hervorbringen müfsten, eine viel bedeutendere Verminderung des Lichtes zur Folge haben würde, als die Vermehrung desselben durch den Kohlenwasserstoffdampf betragen hätte.

Da es klar ist, dafs jedes der drei nicht leuchtenden Gase, welche die zweite Klasse bilden, die beiden dieser Klasse hier zugeschriebenen Verrichtungen vollkommen gut erfüllen würde, so haben wir bis hierher noch keinen Grund, dem einen dieser Verdünnungsmittel vor den beiden andern den Vorzug zu geben. Beim Studium ihres Verhaltens bei der Verbrennung werden wir indessen finden, dafs da, wo Gas zu Beleuchtungszwecken verwandt werden soll, der Wasserstoff Eigenschaften darbietet, die ihm ein entscheidendes Uebergewicht geben. Bei dem Gebrauche des Gases zur Beleuchtung im Innern von öffentlichen Gebäuden oder Privatwohnungen ist es eine Sache von grofser Wichtigkeit, dafs dadurch die Luft so wenig als möglich verdorben werde, oder mit andern Worten, dafs eine möglichst kleine Quantität Sauerstoff verzehrt, und möglichst wenig Kohlen-

säure gebildet werde. Ebenso wird jedermann zugeben, dafs die drückende Hitze, welche man oft in Räumen empfindet, die mit Gas erleuchtet werden, dasjenige Gas am vortheilhaftesten erscheinen läfst, dessen Gebrauch mit der geringsten Wärmeentwicklung verbunden ist. Wir geben im Folgenden eine vergleichende Uebersicht des Verhaltens der drei nicht leuchtenden Gase mit Bezug auf die eben erwähnten Punkte.

Ein Cubikfufs leichtes Kohlenwasserstoffgas verbraucht bei einer Temperatur von 15,5° C. und 30″ Barometerstand 2 Cubikfufs Sauerstoff und bildet 1 Cubikfufs Kohlensäure; die dabei entwickelte Wärme reicht hin, 5 Pfund 14 Unzen Wasser von 0° auf 100°, oder die Luft eines Zimmers von 2500 Cubikfufs Rauminhalt von 15° auf 27° zu erhitzen.

Ein Cubikfufs Kohlenoxydgas verzehrt bei derselben Temperatur und demselbem Barometerstand ½ Cubikfufs Sauerstoff, erzeugt 1 Cubikfufs Kohlensäure und entwickelt eine Wärmemenge, womit 1 Pfund 14 Unzen Wasser von 0° auf 100°, oder 2500 Cubikfufs Luft von 15° auf 19,22° erwärmt werden können.

Ein Cubikfufs Wasserstoff verbraucht bei derselben Temperatur und demselben Druck ½ Cubikfufs Sauerstoff, bildet dabei keine Kohlensäure und die bei seiner Verbrennung erzeugte Hitze erhöht die Temperatur von 1 Pfund 13 Unzen Wasser von 0° auf 100°, oder die von 2500 Cubikfufs Luft von 15° auf 19,11°.

Eine Vergleichung dieser Angaben zeigt, dafs der leichte Kohlenwasserstoff sowohl wegen der Kohlensäure, welche er bildet, als wegen der grofsen Quantität Sauerstoff, welche er verbraucht und der bedeutenden Wärmemenge, die er erzeugt, durchaus nicht geeignet ist, um als Verdünnungsmittel benutzt zu werden. Er verzehrt viermal so viel Sauerstoff und hat einen mehr als dreimal so grofsen absoluten Wärmeeffect, als jedes der beiden andern Gase.

Die bei der Verbrennung gleicher Volume Kohlenoxydgas und Wasserstoff erzeugte Wärmemenge ist für beide fast die nämliche und der Verbrauch an Sauerstoff genau derselbe, allein die von dem Kohlenoxydgas erzeugte Kohlensäure giebt einen entscheidenden Ausschlag für die Anwendung des Wasserstoffs als des besten Verdünnungsmittels.

Auf der andern Seite zeigt uns diese Vergleichung, dafs da, wo man Gas als Heizmaterial anwenden will, und wo die Verbrennungsproducte weggeführt werden, der leichte Kohlenwasserstoff als Verdünnungsmittel bei weitem den Vorzug verdient.

Als Basis für die aufgestellten Berechnungen dienten uns die Versuche von Dulong über den absoluten Wärmeeffekt des Wasserstoffs, des leichten Kohlenwasserstoffs und des Kohlenoxydgases. Dulong fand, dafs

1 Pfd. H die Temp. von 1 Pfd. Wasser um 34708° C. erhöhen
1 „ CO „ „ „ 1 „ „ „ 2502° C. „
1 „ CH_2 „ „ „ 1 „ „ „ 13469° C. „

Diese Betrachtungen weisen uns darauf hin, welche Punkte wir, in Bezug auf die Erzeugung des Gases, bei der Fabrikation des Leuchtgases wesentlich im Auge behalten müssen; es sind folgende:

1) die Gewinnung des gröfstmöglichen Betrages leuchtender Verbindungen aus einem gegebenen Gewichte Material;

2) die Herstellung eines richtigen Verhältnisses zwischen den leuchtenden und nicht leuchtenden Bestandtheilen, so dafs auf der einen Seite die Verbrennung des Gases vollkommen und ohne die Entwicklung von Rauch oder unangenehmen Gerüchen vor sich gehe, und dafs auf der andern Seite die zur Production einer gewissen Menge von Licht nothwendige Gasmenge nicht zu grofs ausfalle;

3) die Gegenwart des gröfstmöglichen Verhältnisses an Wasserstoff unter den nicht leuchtenden Bestandtheilen, zum Ausschlufs des leichten Kohlenwasserstoffs und des Kohlenoxyd-

gases, um die von diesen Gasen bedingte Verunreinigung der Atmosphäre in den beleuchteten Räumen so gering als möglich zu machen.

Ich habe diese einleitenden Bemerkungen nicht defshalb vorangestellt, um das logische Raisonnement, welches auf den weiter unten beschriebenen Gasbereitungsprocefs geführt hat, deutlich zu machen, denn ich glaube, dafs dieser Procefs, so weit die obigen von uns angestellten Betrachtungen in Frage kommen, rein zufällig angenommen wurde; ich führte sie vielmehr defswegen an, um dadurch die Resultate der folgenden Versuche leichter verständlich zu machen, und um zu zeigen, dafs ein genaues Studium der chemischen Vorgänge bei den Gasfabrikation schon lange auf diese mehr wissenschaftliche Methode der Gasbereitung geführt haben würde.

White's Procefs besteht wesentlich in der Erzeugung von nichtleuchtenden brennbaren Gasen durch die Einwirkung von Holzkohle, Coaks, oder andern desoxydirenden Substanzen auf Wasserdampf in einer eigenen Retorte; und in der Einführung dieser Gase mit einem Ueberschufs von Wasserdampf in diejenige Retorte, welche zur Darstellung der leuchtenden Gase dient. Diese Ueberleitung geschieht auf eine solche Weise, dafs dadurch die leuchtenden Gase so schnell als möglich aus ihrer Retorte hinausgeführt und so dem zerstörenden Einflufs einer hohen Temperatur entzogen werden.

Der Ueberschufs an Wasserdampf, der die Wassergase in die zweite Retorte begleitet, vollführt daselbst eine wichtige Aufgabe; er wirkt nämlich auf den Theer und andere kohlenstoffreiche Substanzen in einer später zu beschreibenden Weise ein, und veranlafst dadurch die Bildung einer neuen Quantität von Gas, von dem ein sehr grofser Theil reines Wasserstoffgas ist. Es läfst sich kaum annehmen, dafs sich diese Einwirkung des Wasserdampfes blofs auf den Theer und andere unreine Materien beschränken, und nicht auch die in derselben Retorte

gebildeten leuchtenden Gase angreifen sollte, da die Constitution des Theers ja fast dieselbe ist, wie die der gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Es kommt indessen hier von der andern Seite in Betracht, dafs jeder auf diese Art entstehende Verlust an Leuchtstoffen von derjenigen Menge dieser Stoffe, welche durch ihre schnelle Entfernung aus dem Einflusse einer hohen Temperatur vor Zersetzung bewahrt bleiben, und von den Dämpfen der flüchtigen Kohlenwasserstoffe, mit welchen sich die Wassergase mehr oder weniger sättigen, bei weitem übertroffen wird.

Meine ersten Versuche bezogen sich auf die Anwendung des White'schen Processes auf Harz. Da indessen keine vergleichenden Versuche über die Production von Harzgas nach der alten Methode vorliegen, und diese Versuche daher von geringerem wissenschaftlichem Interesse sind, als die über die Anwendung dieses Processes auf gewöhnliche Steinkohle und Cannelkohle, so werde ich mich hauptsächlich darauf beschränken, eine summarische Uebersicht der Resultate zu geben. Nur bei solchen Punkten werde ich in's Detail eingehen, welche zu den von mir aufgestellten Principien in Beziehung stehen, und zu deren Beleuchtung beitragen können.

Anwendung des White'schen Processes auf Harz. Die Versuche wurden in dem zu dem Etablissement der Hrn. Geo. Clarke & Co., Ancoats, Manchester, gehörigen Gaswerke angestellt. Die Einrichtung bestand damals aus einem Heerde, welcher zwei Harzgas- und zwei Wassergasretorten von den gröfsten Dimensionen enthielt. Die Wassergasretorten entleerten ihren Inhalt in die Harzretorten, aus denen das Gas in eine Vorlage abgegeben wurde; von da gelangte es nach einander durch einen Kühlapparat und ein mit befeuchtetem Kalk gefülltes Reinigungsgefäfs in den Gasbehälter, der die gewöhnliche Construction hatte, und etwa 18000 Cubikfufs fassen konnte.

Das Volum des Gases wurde in einem zwischen dem letzten Reinigungsgefäfs und dem Gasbehälter angebrachten Gasometer gemessen. Ein kupfernes Gefäfs, um das Harz zu schmelzen und ein Kasten, um das während des Processes in der Vorlage und dem Kühlapparat sich verdichtende Oel aufzusammeln, machten den Apparat vollständig.

Vor dem Beginn eines jeden Versuchs wurde die in dem Gasbehälter vorhandene Gasmenge genau bestimmt und etwas davon zur Analyse herausgenommen. Dann wurden die Holzkohleretorten gefüllt, das Harz in dem von einem vorhergegangenen Versuche vorhandenen Oel geschmolzen, wobei auf 112 Pfund Harz etwa 7½ Gallons Oel genommen wurden, und der Versuch begann, nachdem die Oel- und Wasserbehälter vorher genau ausgemessen waren, damit, dafs man gehörig regulirte Ströme vom Harz und Wasser in die für jedes bestimmten Retorten einlaufen liefs.

Die Temperatur des Gases wurde bei seinem Durchgang durch den Gasometer nie höher als 15°, und oft noch weit niedriger gefunden, wodurch eine hinlängliche Garantie für die Richtigkeit der abgelesenen Zahlen gegeben war.

Die Gasproben wurden, um einer vollkommenen Mischung und der Gleichartigkeit des Stoffes gewifs zu seyn, immer am folgenden Morgen nach jedem Versuche herausgenommen. Die Analysen dieser Gase sowohl, als der bei den Versuchen mit gewöhnlicher Steinkohle und Cannelkohle untersuchten, wurden über Quecksilber, nach den schon früher *) von mir angegebenen Methoden, ausgeführt, wobei diefsmal eine neue Form des Apparates angewandt wurde, die an einem andern Orte beschrieben werden wird. Dieser Apparat verkürzt die Dauer der Arbeiten bedeutend, ohne dafs sie defshalb an Genauigkeit einbüfsten. Die Ablesungen des Volums der Gase wurden immer

*) Diese Annalen LXXI, 171.

nach deren Sättigung mit Wasserdampf vorgenommen und die hierdurch nöthigen Correctionen wurden später ausgeführt. Die in den folgenden Analysen gegebenen procentischen Zahlen beziehen sich jedesmal nur auf trockene Gase. Die Kohlensäure wurde mit kaustischem Kali, der Sauerstoff, nach Liebig's neuer Methode, durch Absorption über einer Lösung von Pyrogallussäure in kaustischem Kali, und die leuchtenden Kohlenwasserstoffe mit stark rauchender Schwefelsäure bestimmt. Die übrigen Gase wurden durch Explosion mit überschüssigem Sauerstoff bestimmt, indem der Betrag des verbrauchten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure abgelesen, und die respectiven Volume des leichten Kohlenwasserstoffs, des Kohlenoxyds, des Wasserstoffs und des Stickstoffs aus den dabei erhaltenen Resultaten berechnet wurden.

Man hat vielfache Versuche gemacht, die Leuchtkraft des Steinkohlengases und anderer Gase aus den mit denselben erhaltenen analytischen Resultaten zu schätzen, es ist indessen bis jetzt noch nicht gelungen, eine sichere Methode hierfür herauszufinden. Dr. Henry betrachtete den Verbrauch eines gegebenen Volums eines Gases an Sauerstoff als ein, wenngleich unvollkommenes, Mittel, seine Leuchtkraft zu beurtheilen; allein wenn auch diejenigen Gase, welche die gröfste Leuchtkraft besitzen, gewöhnlich im Verhältnifs zu ihrem Volume am meisten Sauerstoff verzehren, so ist dieses doch keineswegs immer der Fall. Ein Gasgemenge, welches 10 pC. ölbildendes Gas, 20 pC. leichtes Kohlenwasserstoffgas und 70 pC. Wasserstoff enthält, würde zu seiner Verbrennung viel weniger Sauerstoff nöthig haben, als ein Gemenge, welches blofs 5 pC. ölbildendes Gas und das leichte Kohlenwasserstoffgas und den Wasserstoff in umgekehrtem Verhältnifs enthielte, obgleich die Leuchtkraft des ersteren doppelt so grofs seyn würde, als die des letzteren.

Aus dem über die Leuchtkraft der Kohlenwasserstoffe bereits Gesagten wissen wir, dafs die Menge des von diesen

Körpern gelieferten Lichtes um so gröfser ist, je dichter dieselben sind. Leigh war der erste, der auf diese wichtige Thatsache aufmerksam machte, so wie er auch zuerst die Leuchtkraft des Kohlengases genauer zu schätzen versuchte. Er betrachtet sie als abhängig von den Kohlenwasserstoffen und dem leichten Kohlenwasserstoffgas, und hält den Werth der ersteren der Sauerstoffmenge, die sie zu ihrer Verbrennung nöthig haben, für direct proportional. Wenn wir den leichten Kohlenwasserstoff, von dem ich zeigen werde, dafs er in der Praxis durchaus keinen Leuchtwerth besitzt, ganz aufser Betracht lassen, so giebt diese Methode Resultate, die im Allgemeinen nicht weit von der Wahrheit entfernt sind. Demungeachtet ist man übrigens hierbei leicht sehr bedeutenden Irrthümern ausgesetzt, weil der Betrag des verbrauchten Sauerstoffs nicht allein von dem lichtgebenden Bestandtheile, dem Kohlenstoff, sondern auch von der Menge des mit diesem Elemente verbundenen Wasserstoffs abhängt, welche nothwendig eine sehr wechselnde Gröfse ausmacht, indem dieser in einigen Kohlenwasserstoffen in dem Verhältnifs C : H = n : n — 12 vorhanden ist. Ich habe, um diese Quelle von Irrungen zu vermeiden und einen auf Kohlenwasserstoffe der verschiedenartigsten Zusammensetzung anwendbaren Ausdruck für die Leuchtkraft zu erhalten, das Volum des in den leuchtenden Kohlenwasserstoffen enthaltenen Kohlenstoffdampfes bestimmt, und dasselbe zur Basis der Berechnung gemacht. Ich habe früher schon *) eine Methode für die Bestimmung des Kohlenstoffdampfes angegeben, und Leigh beschrieb vor Kurzem eine ähnliche **), welche er zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs jener Körper anwandte. Der Weg, welchen ich für die unten angeführten Bestimmungen des Werthes verschiedener Kohlenwasserstoffe einschlug, ist folgender :

*) Diese Annalen LXXI, 186.

**) Mem. of the Manchester Lit. and Phil. Soc. XIV, 303.

Ehe man das Gas mit rauchender Schwefelsäure behandelt, verpufft man eine bekannte Menge davon mit einem Ueberschufs an Sauerstoff und bemerkt sich genau die Quantität der dabei gebildeten Kohlensäure. Ein anderes bekanntes Volum des Gases wird nach der Absorption der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe durch Schwefelsäure auf dieselbe Art mit Sauerstoff verpufft und die gebildete Kohlensäure gleichfalls bestimmt. Auf diese Weise erhält man 1) den Procentgehalt des Gases an Kohlenwasserstoffen, 2) das Volum der von den Kohlenwasserstoffen plus dem Volum der von den nicht leuchtenden Gasen erzeugten Kohlensäure und 3) das Volum der von den nicht leuchtenden Gasen allein gebildeten Kohlensäure. Aus diesen Daten ist es leicht, den Betrag der von einem Volum der Kohlenwasserstoffe gebildeten Kohlensäure zu berechnen. Bezeichnen wir die Anzahl der von der Schwefelsäure absorbirten Kohlenwasserstoffprocente durch A, das Volum der von 100 Raumtheilen des ursprünglichen Gases erzeugten Kohlensäure mit B, die Kohlensäuremenge, welche von den nach der Absorption der Kohlenwasserstoffe zurückbleibenden Procenten des ursprünglichen Gases gebildet wurde, mit C, und das Volum der durch die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe allein erzeugten Kohlensäure mit x, so haben wir die Gleichung:

$$x = B - C.$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir für die Menge der von 1 Volum der Kohlenwasserstoffe gebildeten Kohlensäure den Ausdruck:

$$\frac{B - C}{A}.$$

Da nun 1 Volum Kohlenstoffdampf bei seiner Verbrennung 1 Volum Kohlensäure bildet, so giebt uns dieser Ausdruck zugleich die Menge des in 1 Volum der leuchtenden Bestandtheile enthaltenen Kohlenstoffdampfes an. Zum Zwecke vergleichender Beobachtungen ist es vorzuziehen, den Gehalt dieser Kohlen-

wasserstoffe durch ein äquivalentes Volum des ölbildenden Gases ausdrücken zu können. Da nun 1 Volum dieses Gases 2 Volume Kohlenstoffdampf enthält, so erreicht man diesen Zweck, indem man nur den bereits gefundenen Ausdruck durch 2 dividirt; wir haben dann :

$$\frac{B - C}{2A}.$$

Nehmen wir an, wir hätten in einer Gasprobe 10 pC. Kohlenwasserstoffe, von denen ein Volum 3 Volume Kohlenstoffdampf enthielte, so würde demnach die diesen 10 Procenten entsprechende Menge ölbildenden Gases 15 Volume betragen.

Die Nothwendigkeit einer solchen Bestimmung des Leuchtwerthes wird klar werden, wenn man bedenkt, dafs 1 Volum der durch rauchende Schwefelsäure oder Chlor, welches letztere bei vollkommenem Lichtabschlufs genau dieselben Bestandtheile wie die Schwefelsäure condensirt, absorbirbaren Kohlenwasserstoffe von 2,54 bis zu 4,36 Volumen wechselnde Quantitäten Kohlenstoffdampf enthalten kann. Man sieht hieraus, dafs zwei Gase, die bei der Behandlung mit Schwefelsäure oder Chlor in gleichen Mengen condensirt werden, doch in ihrem Leuchtwerthe um mehr als 71 pC. verschieden seyn können.

Dr. Fyfe fand bei seinen sorgfältig angestellten Versuchen über die Cannelkohle von Boghead und Lesmahago, dafs der Leuchtwerth der aus beiden Kohlenarten erhaltenen Gase in der That fast der nämliche war, obgleich die in dem Bogheadgase bei der Behandlung mit Chlor gefundene Menge von ölbildendem Gase 27 pC., und die in dem Lesmahagogase enthaltene nur 17,6 pC. betrug. Fyfe vermuthete, dafs diese Gleichheit in der Leuchtkraft beider Gase auf unserer Unbekanntschaft mit der Methode einer vortheilhaften Verbrennung reichhaltiger Gase beruhen könnte; allein ich fand bei der Bestimmung der in gleichen Volumen des Boghead- und des Lesmahagogases enthaltenen Kohlenstoffmengen, dafs 17,6 Volume der in dem

Lesmahagogase anwesenden Kohlenwasserstoffe beinahe so viel Kohlenstoff enthalten, als 27 Volume der Kohlenwasserstoffe des Bogheadgases, woraus sich die Gleichheit in der Leuchtkraft beider Gase leicht erklärt.

Bei den Versuchen über die Anwendung des White'schen Processes auf Harz wurden folgende Resultate gefunden :

I. Practische Resultate.

	Durchschnittl. Gasentw. in 1 Stunde	Verbrauchtes Material							Gewonnene Producte		
		Harz		Steinkohle		Holzkohle	Kalk	Wasser	Harzöl	Gas	Gas auf Ctnr. Harz
	Cubikfufs	Ctnr. *)	Pfd.	Ctnr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Pfd.	Gallons	Cub.-Fufs	Cub.-Fufs
Erster Versuch	930	2	45½	1	56	10	20	73	10,7	3340	1388
Zweiter „	1000	2	46	1	56	12	20	77	7,8	3800	1576
Dritter „	—	2	17	1	56	12	28	85	4,5	4157	1932
Vierter „	—	2	7	1	56	10	28	62½	8,75	3090	1520

Die durchschnittliche Gasproduction betrug auf die Tonne Harz 32080 Cubikfufs.

Die durchschnittliche Production von Harzöl betrug auf die Tonne Harz 70,3 Gallons.

Die Leuchtkraft der mittleren Qualität des Gases, die vor der Reinigung desselben durch die Schattenprobe bestimmt wurde, war bei einem Verbrauche von 0,75 Cubikfufs Gas in der Stunde gleich dem Licht Einer Kerze.

II. Analytische Resultate.

Zusammensetzung des Gases vor der Reinigung.

	Absolute Menge in Cubikfufsen				Procentgehalt				
	Erster Vers.	Zweiter Vers.	Dritter Vers.	Vierter Vers.	Erster Vers.	Zweit. Vers.	Dritter Vers.	Vierter Vers.	Mittel
Kohlenwasserst.	258,7	269,0	305,7	—	7,75	7,08	7,41	8,22	7,62
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	587,5	1527,7	895,9	—	17,58	40,20	21,71	31,09	27,64
Wasserstoff . .	1315,3	1274,8	1976,2	—	39,38	33,54	47,90	42,06	40,72
Kohlenoxyd . .	967,9	319,2	753,3	—	28,98	8,40	18,26	15,04	17,67
Kohlensäure . .	210,6	409,5	194,9	—	6,31	10,78	4,72	3,59	6,35
	3340,0	3800,2	4126,0		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Der Centner zu 112 Pfund (engl. Gewicht).

	Zusammensetzung des Gases nach der Reinigung					Leuchtwerth der Kohlenwasserstoffe, ausgedr. in ihrem Aequivalent ölbildenden Gases		
	Erster Vers.	Zweit. Vers.	Dritter Vers.	Vierter Vers.	Mittel		Absoluter Werth	Procentgehalt im gereinigtem Gas
Kohlenwasserstoffe	8,27	7,94	7,78	8,53	8,13	1r Vers.	368,2 Cubikf.	11,58
							376,6 „	
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	18,76	45,06	22,79	32,25	29,71	2r „	426,0 „	11,12
Wasserstoff . .	42,03	37,59	50,27	43,62	43,38	3r „	428,8 „	10,89
Kohlenoxyd . .	30,93	9,41	19,16	15,60	18,78	4r „	— —	11,94
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			

Das durchschnittliche spec. Gew. des Gases vor der Reinigung betrug 0,65886.

Das durchschnittliche spec. Gew. des Gases nach der Reinigung betrug 0,59133.

Der in 1 Vol. der Kohlenwasserstoffe enthaltene Kohlenstoffdampf betrug 2,8 Volume.

Diese Resultate geben uns hinreichende Aufklärung über die in den Wassergas- und in den Harzgasretorten vor sich gehenden Processe. In den Wassergasretorten finden zwei bestimmte Zersetzungen des Wasserdampfes durch die Holzkohle statt; bei der einen werden gleiche Volume Wasserstoff und Kohlenoxydgas, bei der andern zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Kohlensäure gebildet.

Das aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure bestehende Gasgemenge strömt dann in Begleitung eines grofsen Ueberschusses von Wasserdampf in die Harzretorte, wo es, indem es sich mit dem zersetzenden Harzdampf vermischt, die ganze Länge des rothglühenden Gefäfses zweimal durchläuft. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs die gröfsere Menge der Wassergase aus der Zersetzung des Ueberschusses an Wasserdampf in der Harzretorte hervorgeht, da das Gewicht der Holzkohle, die zur Bildung des in jedem der obigen Versuche erzeugten Volums der Wassergase nöthig wäre, mehr als zweimal so grofs seyn würde, als das Gewicht der wirklich in der Wasserretorte verbrauchten. Dieser Umstand macht es klar, welchen Nutzen das

Hindurchströmen dieser mit Wasserdampf gemischten Gase durch die Gasretorte mit sich führt; die rufsige Masse, welche sich sonst ansammeln und die Retorte nebst ihrer Ableitungsröhre verstopfen würde, wie dieses aus den Fällen, wo man Harz allein anwendet, bekannt ist, wird nämlich dadurch in permanente brennbare Gase verwandelt, die, obgleich sie keinen Leuchtwerth besitzen, doch wesentliche Dienste leisten. Dieselben treiben die bei der Zersetzung des Harzes gebildeten permanenten leuchtenden Gase aus der rothglühenden Retorte hinaus und sättigen sich aufserdem mit den Dämpfen der verschiedenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe, von welchen der Leuchtwerth aller Gase so wesentlich abhängt, und welche sonst grofsentheils bei dem Theer und dem Wasser in den Condensatoren zurückbleiben würden. Es ist wohl bekannt, wie schnell das ölbildende Gas und alle reichen Kohlenwasserstoffe, in Berührung mit den Wänden einer rothglühenden Retorte, in Kohle und Gase von geringem oder keinem Leuchtwerthe zersetzt werden, und der Werth, den das Wassergas besitzt, indem es dieselben in der Form von permanenten Gasen schnell hinwegführt, kann daher kaum zu hoch angeschlagen werden. Man hat in der That dieses Princip bei der Fabrikation des Steinkohlengases nach der alten Methode nicht gänzlich aufser Acht gelassen, und mehrere Gesellschaften haben an ihren Retorten Vorrichtungen zum Entleeren derselben angebracht, welche indessen, verglichen mit den Wassergasen, ihre Aufgabe nur sehr unvollkommen erfüllen.

Es ist eine, wenn auch für die Gasbereitung aus gewöhnlicher Steinkohle und Cannelkohle wenig bedeutende, doch bei der Anwendung des White'schen Processes auf Harz sehr wichtige Aufgabe, die Wassergase frei von Kohlensäure darzustellen. Die relative Menge dieses Gases, die ohne Zweifel von dem Temperaturgrade, bei welchen die Zersetzung statt hat, und wahrscheinlich von der Geschwindigkeit, mit welcher man das

Wasser in die Retorten einströmen läſst, abhängt, ist einem so bedeutenden Wechsel (von 10,78 bis zu 4,72 pC.) unterworfen, daſs es nicht unmöglich scheint, dasselbe durch Veränderung der Bedingungen vollkommen auszuschlieſsen. Die Quantität der Kohlensäure scheint mit dem Steigen der Temperatur abzunehmen, allein es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, ihre Bildung ganz zu verhindern. Man muſs, zur Entfernung der Kohlensäure aus dem Gasgemenge, ehe das letztere den Gasbehälter erreicht, gut wirkende Mittel anwenden, da dieses Gas nicht nur als ein vollkommen unverbrennliches ganz nutzlos ist, sondern auch durch die Abkühlung der Flamme und die daraus hervorgehende Verminderung des Leuchtwerthes einen entschieden schädlichen Einfluſs auf die Verbrennung des Leuchtgases ausübt. Der Kalk ist zur Entfernung der Kohlensäure, sowohl feucht als trocken, gänzlich unzureichend, da der zuerst gebildete kohlensaure Kalk jeden ferneren Contact des Gases mit dem Reinigungsmittel verhindert. Ich möchte deſshalb kaustisches Natron, das man erhält, wenn man einer Lösung von gewöhnlichem kohlensaurem Natron Kalk zusetzt, als ein sehr wirksames und wohlfeiles Reinigungsmittel empfehlen, welches in folgender Weise angewandt werden muſs. Man löst 1 Centner Soda in wenigstens 120 Gallons Wasser (kleinere Mengen im Verhältniſs) und setzt dieser Lösung 70 bis 80 Pfund ungelöschten Kalk zu; das Ganze wird gut durcheinander gemengt und in den Reinigungsbehälter gebracht, wo man es von Zeit zu Zeit wohl umrühren muſs. Wenn etwa 8000 Cubikfuſs Gas hindurch passirt sind, nimmt man die Mischung weg und läſst sie in einem passenden Gefäſse absetzen, worauf man die über dem aus kohlensaurem Kalke bestehenden Bodensatze ruhende klare Flüssigkeit durch Auspumpen entfernt und in den Vorrathsbehälter für das Reinigungsgefäſs bringt; dort wird wieder dieselbe Menge Kalk zugesetzt und die Mischung wie vorher verwandt. Auf diese Art erleidet man wenig oder gar keinen

Verlust an Soda, indem diese einfach nur als ein Träger gebraucht wird, um die Kohlensäure dem Gase zu entziehen und dem Kalke zuzuführen. Den Bodensatz von kohlensaurem Kalke kann man zwischen jeder Operation wegwerfen. Die Kosten der Reinigung würden bei dieser Methode ³/₄ eines Pennys auf 1000 Cubikfufs nicht überschreiten.

Bei dem vierten Versuche war das Reinigungsgefäfs mit der angegebenen Mischung, wozu übrigens nur 75 Pfund Soda genommen wurden, gefüllt. Die Resultate dieses Versuchs zeigen, dafs bei Anwendung dieser Reinigungsmethode alle Kohlensäure leicht entfernt wird, wenn man nur das kaustische Natron in ausreichender Menge nimmt, und das Gas mit einer grofsen Oberfläche desselben in Contact bringt, und dafs die Qualität des Gases durch die Berührung mit der Flüssigkeit nicht verringert wird, wie aus dem erhöhten Procentgehalt an ölbildendem Gase hervorgeht.

Zwischen dem ungereinigten Steinkohlengas und dem ungereinigten Harzgas existirt ein wesentlicher Unterschied, indem das erstere viele verderbliche Bestandtheile enthält, welche seinen Gebrauch vollkommen unmöglich machen, während das letztere durchaus keine schädlichen Theile enthält, sondern nur durch die Gegenwart der Kohlensäure in seiner Leuchtkraft beeinträchtigt wird. Die Reinheit seiner Zusammensetzung und die Abwesenheit aller Substanzen, welche bei der Verbrennung Möbel und Kleidungsstücke angreifende Verbindungen bilden, geben dem Harzgase einen grofsen Vorzug vor dem Steinkohlengase. Das Steinkohlengas enthält immer mehr oder weniger Schwefelkohlenstoff, welcher bis jetzt allen Versuchen, ihn durch Reinigungsprocesse wegzuschaffen, oder seine Quantität zu vermindern, widerstanden hat, und der bei der Verbrennung Schwefelsäure bildet, worauf wahrscheinlich aller durch den Gebrauch des Steinkohlengases verursachte Schaden beruht. Der Geruch der Kohlenwasserstoffe des Harzgases ist zugleich stark

genug, um vor jeder durch Undichtheit der Röhre entstehenden Gefahr zu warnen, und viel weniger betäubend, als der des Steinkohlengases, ja er dürfte selbst vielen Personen angenehm erscheinen, während der Fabrikationsprocefs so einfach ist, dafs er von jedem, der auch nur mäfsige Einsicht besitzt, leicht geleitet werden kann.

Anwendung des White'schen Processes auf gewöhnliche Steinkohle und Cannelkohle. Die folgenden Versuche wurden an demselben Orte und mit denselben Apparaten gemacht, deren man sich bei der Anwendung des Processes auf Harz bedient hatte. Um einen genauen Vergleich der von den verschiedenen Steinkohlesorten bei der einfachen Destillation, wie sie bei dem gewöhnlichen Gasbereitungsprocefs angewandt wird, gelieferten Resultate mit den bei denselben Kohlesorten unter der Hinzuziehung der Wassergase erhaltenen, möglich zu machen, wurde jede Steinkohle zuerst für sich destillirt, und dann nach der White'schen Methode behandelt, wobei jedesmal gleiche Quantitäten Kohle genommen wurden. Es wurden bei diesen Versuchen kleinere Mengen von Gas, als bei den Versuchen mit Harz, gebildet, und es konnten daher durch Beimischung der vor dem Beginne eines jeden Versuches zwischen der Retorte und dem Gasbehälter in den kleinen Reinigungsapparaten enthaltenen Gase leicht Fehler entstehen. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde die Capacität der genannten Gefäfse gemessen und vor dem Anfange eines jeden Versuches eine bedeutend gröfsere Gasmenge, als zu ihrer Füllung hingereicht hätte, und die unter denselben Bedingungen, wie das Gas des nachfolgenden Versuches, dargestellt war, durch den Apparat hindurchgetrieben. Diese Methode, die Gefäfse und Röhren zu reinigen, wurde geprüft, indem man abwechselnd ähnliche Quantitäten von Wigan Cannelgas und Wassergas hindurchstreichen liefs und die durch den Gasometer angezeigte Anzahl von Cubikfufsen bemerkte, welche verbraucht wurden, ehe die Flamme eines an der zum

Gasbehälter leitenden Röhre in der Nähe des letzteren angebrachten Brenners die volle Leuchtkraft des in der Darstellung begriffenen Gases erreicht hatte.

Nach Anwendung dieser Vorsichtsmafsregel wurde jeder Versuch begonnen, indem man eine der vorher vollkommen rein gemachten Retorten mit 1 Centner gewöhnlicher Steinkohle oder Cannelkohle anfüllte, welche man fast gleichmäfsig auf die obere und untere Abtheilung vertheilte, der Verschlufs wurde dann so schnell als möglich wieder hergestellt und die Destillation entweder mit oder ohne Hinzufügung der Wassergase so lange fortgesetzt, bis alle flüchtigen Stoffe aus der Steinkohleretorte ausgetrieben waren. Die Wassergase wurden wie gewöhnlich dargestellt, indem man einen dünnen Wasserstrahl auf Holzkohle, die in einer besonderen Retorte bis zum vollen Rothglühen erhitzt wurde, fallen liefs. Die Gase strömten dann mit einem Ueberschufs an Wasserdampf in die untere Abtheilung der Steinkohleretorte, trieben die in beiden Abtheilungen der letzteren gebildeten Gase rasch in die Vorlage und veranlafsten bei ihrem Durchzug durch die Retorte die Bildung einer weiteren Quantität von Wassergasen durch die Einwirkung des Wasserdampfs auf den Steinkohlentheer und die Coaks. Die Production der Wassergase wurde in der Art regulirt, dafs sie am raschesten im Anfange des Versuches vor sich ging, und dann gegen das Ende zu allmälig abnahm.

Zur Reinigung der Gase wurden nur zwei kleine Reinigungsgefäfse benutzt, von denen das eine feuchten, das andere trocknen Kalk enthielt. Bei der Fabrikation in grofsem Mafsstabe sollte man zur Entfernung des Ammoniaks sowohl, als des Schwefelwasserstoffs Anstalten treffen — es ist übrigens unter den nach der neuen Methode erhaltenen Gasen kein Bestandtheil, welcher von den gewöhnlich in allen Gaswerken gebrauchten, abweichende Reinigungsanstalten erforderte.

Die zur Prüfung der Leuchtkraft und zur Analyse angewandten Gasproben wurden auf folgende Weise gesammelt. In dem Rohre, welches das Gas von den Reinigungsgefäfsen nach dem Gasbehälter leitete, wurde gerade vor seinem Eintritt in den Gasometer eine Seitenröhre angebracht, welche zu einem zweiten graduirten Gasbehälter führte, der 80 Cubikfufs fafste. Der Zuflufs des Gases in diesen Behälter wurde vermittelst eines Hahnes so regulirt, dafs von der ganzen in einer gewissen Zeit producirten Gasmenge während dem Fortgange des Processes ein bestimmter Bruchtheil in denselben eintreten konnte, so dafs, wenn man z. B. eine 10 pC. betragende Probe haben wollte, 10 Cubikfufs Gas in diesen Behälter eintraten, während 90 Cubikfufs den Gasometer passirten. Die abgezogenen Bruchtheile wechselten in den verschiedenen Experimenten von 3 bis zu 10 pC., allein sie wurden immer so grofs genommen, als es die Gröfse des Behälters thunlich machte; das Volum derselben wurde jedesmal bemerkt, und der von dem Gasometer angezeigten Menge zugezählt. Diese Methode ist viel bequemer und genauer, als wenn man einen grofsen Behälter anwendet und mit der ganzen Gasmenge operirt, da ein grofser Behälter, selbst wenn er bis zum äufsersten Mafse herabgedrückt wird, immer noch eine beträchtliche Quantität Gas von der vorigen Operation enthalten mufs, wodurch der Versuch fehlerhaft wird. Bei einem kleineren Behälter kann dieser Rückstand leicht weggeschafft werden, indem man immer einige Cubikfufs des zur Zeit erzeugten Gases gleichzeitig mit dem Ansammeln der ersten Portion der Probe hindurchstreichen läfst.

Es wurde bei allen Versuchen eine verhältnifsmäfsig niedrige Temperatur angewandt, da eine solche sowohl bei der Destillation der Steinkohlen für sich, als bei Zuziehung der Wassergase, als die vortheilhafteste erfunden wurde, und man wird die bei den Versuchen ohne die Wassergase erhaltenen Resultate selten niedriger finden, als die anderer Experimentatoren.

Die Temperatur der Gase, wenn sie den Gasometer erreicht hatten, wurde nicht höher, als die der umgebenden Atmosphäre gefunden. Es wurde die gröfste Sorgfalt darauf verwandt, Genauigkeit in den Resultaten und vollkommene Sicherheit in der Vergleichung der für sich und der mit Zuziehung der Wassergase destillirten Steinkohle zu erzielen. Alle Wägungen wurden vor meinen Augen gemacht, und jeder Versuch wurde von Anfang bis zu Ende unter meiner persönlichen Leitung ausgeführt.

Die Leuchtkraft wurde mit dem Bunsen'schen Photometer geprüft und es wurden eine grofse Zahl von Versuchen mit einem von den Hrn. Church und Mann, bei den City Gas Works, London, verbesserten Instrumente gemacht. In einigen Fällen wurde auch die Schattenprobe versucht. Die Gröfse des Brenners und der Druck des Gases wurden in den meisten Fällen bemerkt, und die Bestimmung der Leuchtkraft wurde jedesmal dann vorgenommen, wenn das Gas auf die vortheilhafteste Weise, nämlich ohne Flackern und ohne Neigung zur Bildung von Rauch, verbrannte. Selbst bei der gröfsten Sorgfalt sind indessen derartige Versuche gewissen Fehlern unterworfen, welche auf dem unregelmäfsigen Abbrennen der Wallrathkerzen beruhen, und wodurch die Resultate nur approximativ richtig werden. Die Abhängigkeit von dem Eintritt dieser Störungen ist freilich durch die von King und Wright vorgeschlagene schöne Methode, der Kerze einen Gasstrom zu substituiren, sehr vermindert worden, allein die Unmöglichkeit, den Substanzverbrauch des Kerzenlichtes in dem Augenblick genau zu bestimmen, in welchem ihm der Gasstrom gleich gemacht wird, läfst die Versuche immer noch kleinen Ungenauigkeiten unterliegen. Die folgenden Resultate sind alle auf die Lichtstärke einer Wallrathkerze, von welcher stündlich 120 Grains abbrennen, reducirt, und der Schätzung der ganzen von einem gegebenen Gasvolum gelieferten Lichtmenge wurde eine dieser Kerzen bei 10stündigem Brennen als Einheit zu

Grunde gelegt. Wenn daher angegeben ist, dafs die Totalquantität des aus 1 Centner Steinkohle erzeugten Gases, mit einem Verbrauch von 5 Cubikfufs in der Stunde verbrannt, 546 Kerzen gleichkomme, so soll damit gesagt seyn, dafs das von dem Gase gelieferte Licht gleich sey der von 546 Wallrathkerzen, von denen jede 10 Stunden, mit einem Verbrauch von 120 Grains die Stunde, brennt, erhaltenen Lichtmenge.

Die Resultate dieser Versuche sind im Folgenden übersichtlich zusammengestellt :

Wigan Cannelkohle (Ince Hall), I ohne die Wassergase.

Aus 1 Centner der Cannelkohle wurden in 3 Stunden 20 Minuten 545 Cubikfufs Gas gewonnen. Das Gewicht der zurückgebliebenen Coaks betrug 74 Pfund. Die Versuche über die Leuchtkraft des Gases wurden mit einem Verbrauch von verschieden grofsen Volumen in derselben Zeit und mit verschiedenen Brennern angestellt; der Druck wurde jedesmal bemerkt.

Schattenprobe	2Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d. St.
0,5 Cubik-Fufs die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail *) Nr. 1 Druck 0,2″ =8,77 Kerzen	Fish.-tail Nr. I Druck 0,4″ =13,9 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ =18,0 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,5″ =22,1 Kerzen

Das von der ganzen Gasmenge, zu 5 Cubikfufs die Stunde verbrannt, gelieferte Licht = 240,8 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases betrug :

	in 100 Thln.		im Ganzen, Cub.-Fufs	
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	10,81	entsprechend 15,13 ölbild. Gases	58,05	= 81,27 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	41,99		225,48	
Wasserstoffgas	35,94		193,00	
Kohlenoxydgas	10,07		54,07	
Kohlensäure	1,19		6,39	
Stickstoff u. Sauerstoff	Spuren	Wasserdampf **)	8,01	
	100,00		545,00.	

*) Fish-tail ist die Bezeichnung für den Brenner, von der fischschwanzähnlichen Form der Flamme.

**) Es wurde unausführbar gefunden, die in jedem Gase bei seinem

Die von 1 Vol. der durch rauchende Schwefelsäure condensirbaren Kohlenwasserstoffe gebildete Kohlensäure = 2,8 Vol.

II. *Wigan Cannelkohle mit den Wassergasen.*

Es wurden aus 112 Pfund der Cannelkohle in 3 Stunden 20 Minuten 806 Cubikfufs Gas gewonnen. Das Gewicht der zurückgebliebenen Coaks betrug 68 Pfund. Die Leuchtkraft des Gases gab folgende Werthe :

Schattenprobe	2Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d. St.
0,575 Cubikfufs die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. II Druck 0,7″ = 8,6 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,5″ = 13,7 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ = 15,8 Kerzen	Fish-tail Nr. IV Druck 0,5″ = 20,0 Kerzen

Das von der ganzen Gasmenge, bei 5 Cubikfufs in der Stunde, gelieferte Licht = 322,4 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases betrug :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-Fufs
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	10,55	entsprechend 13,72 ölbild. Gases	83,77 = 108,9 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	27,20		215,97
Wasserstoffgas . .	47,39		376,28
Kohlenoxydgas . .	14,86		117,99
Kohlensäure . . .	0,00		—
Sauerstoff u. Stickstoff	Spuren	Wasserdampf	11,99
	100,00		806,00.

1 Volum der condensirbaren Kohlenwasserstoffe gab 2,60 Vol. Kohlensäure.

Nach diesen Resultaten ergiebt sich bei der Anwendung der Wassergase eine Zunahme :

Durchgang durch den Gasometer enthaltene Menge Wasserdampf zu bestimmen, da sowohl die Temperatur des Gases, als auch der Grad seiner Sättigung während der Dauer eines jeden Versuches Veränderungen unterworfen waren; es wurde defshalb für die in jedem Falle anwesende Menge von Wasserdampf der mittlere Werth von 1,47 pC. angenommen. Obgleich diese Zahl nicht absolut genau ist, so ist ihre Genauigkeit doch für alle praktischen Zwecke ausreichend.

	auf d. Centner	a. d. Tonne	Procent
der Leuchtkraft um	81,6 Kerzen	1632 Kerzen	33,9
des ölbild. Gases um	27,63 Cub.-F.	552,6 Cub.-F.	34,0
der ganzen Gasmenge um	261,00 „	5220,0 „	47,9

Boghead Cannelkohle *), *I ohne die Wassergase.* (Erster Versuch.) Es wurden aus 112 Pfund der Cannelkohle in 2 Stunden 55 Minuten 662 Cubibfufs Gas erzeugt. Das Gewicht der zurückgebliebenen Coaks betrug 36 Pfund. Die zur Bestimmung der Leuchtkraft bei diesem Versuche angewandten Fishtail-Brenner waren sehr klein, und besonders für dieses reichhaltige Gas verfertigt.

Schattenprobe	1 Cub.-F. d. St.	2 Cub.-F. d. St.	3 Cub.-F. d. St.	5 Cub.-F. d. St.
0,325 Cubikfufs die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Druck 0,9″ =6,48 Kerzen	Fish-tail Druck 1,2″ =14,4 Kerzen	Fish-tail Druck 0,6″ =25,7 Kerzen	Winfield's Buttonbrenner =52,6 Kerzen

Das bei 3 Cubikfufs in der Stunde von der ganze Gasmenge gelieferte Licht = 567 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases ist folgende :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-Fufs
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	24,50	entsprechend 31,11 ölbild. Gases	159,7 = 202,8 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	58,38		380,8
Wasserstoffgas . .	10,54		68,8
Kohlenoxydgas . .	6,58		42,9
Kohlensäure . . .	0,00	Wasserdampf	9,8
	100,00		662,0.

*) Die procentische Zusammensetzung dieser vorzüglichen Cannelkohle ist nach dem Mittel aus zwei von meinem Assistenten, Hrn. Russell, sorgfältig ausgeführten Analysen folgende :

Kohlenstoff	65,34
Wasserstoff	9,12
Sauerstoff	5,46
Stickstoff	0,71
Schwefel	0,15
Wasser	0,54
Asche	18,68
	100,00.

1 Vol. der durch rauchende Schwefelsäure condensirbaren Kohlenwasserstoffe gab 2,54 Vol. Kohlensäure.

II. *Boghead Cannelkohle mit den Wassergasen.*

Aus 112 Pfund der Cannelkohle wurden in 3 Stunden 1908 Cubikfufs Gas gewonnen. Es blieben 37½ Pfund Coaks zurück. Die Versuche über die Leuchtkraft des Gases gaben folgende Resultate :

Schattenprobe	2 Cub.-F. die Stunde	3 Cub.-F. die Stunde	4 Cub.-F. die Stunde	5 Cub.-F. die Stunde	8 Cub.-F. die Stunde
0,425 Cubikf. die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. I Druck 0,3″ = 11,2 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck — = 16,8 Kerzen	Fish-tail Nr. IV Druck 0,4″ = 20,0 Kerzen	Fish-tail Nr. IV Druck 0,6″ = 29,7 Kerzen	Winfield's Brenner 50,6 Kerzen

Das von der gesammten Gasmenge bei 3 Cubikfufs in der Stunde gelieferte Licht = 1068,4 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases betrug :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-Fufs
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	14,12	entsprechend 19,84 ölb. Gases	265,5 = 373 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	22,25		418,2
Wasserstoffgas . .	45,51		855,5
Kohlenoxydgas . .	14,34		269,6
Kohlensäure . . .	3,78		71,0
	100,00	Wasserdampf	28,2
			1908,0.

1 Vol. der condensirbaren Kohlenwasserstoffe gaben 2,81 Vol. Kohlensäure.

Der durch die Anwendung der Wassergase erzielte Gewinn an :

	a. d. Centner	a. d. Tonne	Procent
Leuchtkraft betrug	501,4 Kerzen	10028 Kerzen	88,4
ölbildendem Gase	170,2 Cub.-F.	3404 Cub.-F.	85,9
erzeugtem Gase	1246,0 „	24920 „	188,2.

Es war bei diesem Versuche unmöglich, in der mit der Steinkohleretorte verbundenen Wassergasretorte mehr als die Hälfte der nöthigen Quantität Wassergase zu erzeugen, und es muſste daher eine zweite Wassergasretorte angebracht werden. Diese gab indessen ihr Gas, anstatt in die Steinkohleretorte, gleich in die Vorlage ab, wodurch sowohl die in der schnellen Wegschaffung der leuchtenden Gase aus der Steinkohleretorte bestehende vortheilhafte Function der Wassergase beschränkt, als auch die Entfernung einer beträchtlichen Menge Kohlensäure verhindert wurde, welche, wie aus den Resultaten des Photometers hervorgeht, die Leuchtkraft wesentlich verminderte.

Ich habe seitdem Gelegenheit gehabt, den Versuch mit einem neuen Apparat zu wiederholen, der aus einer Steinkohle- und zwei Wassergasretorten bestand, wobei die letzteren ihr Gas in die untere Abtheilung der Steinkohleretorte abgaben. Die übrigen Bedingungen des Versuches waren dieselben, wie vorher.

Boghead Cannelkohle. (Zweiter Versuch.) Es wurden aus 112 Pfund Cannelkohle in 3 Stunden 15 Minuten 2586 Cubikfuſs Gas gewonnen. Die Leuchtkraft des Gases war bei :

2 Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d. St.
Fish-tail Nr. I	Fish-tail Nr. I	Fish-tail Nr. IV	Fish-tail Nr. IV	Leslie's Brenner
= 6 Kerzen	=10,1 Kerzen	=15,1 Kerzen	=17,9 Kerzen	=20,0 Kerzen

Das von der ganzen Gasmenge bei 5 Cubikfuſs in der Stunde gelieferte Licht = 1034,4 Wallrathkerzen.

Der mit den Wassergasen erhaltene Gewinn an :

	a. d. Centner	a. d. Tonne	Procent
Leuchtkraft betrug	467,4 Kerzen	9348 Kerzen	82,4
erzeugtem Gas	1924,0 Cub.-F.	38480 Cub.-F.	290,6.

Es wurden mit diesem Versuche keine Analysen des Gases verbunden, allein man überzeugte sich sicher, daſs das Gas nicht mehr als bloſs Spuren von Kohlensäure enthielt.

Wir sehen aus diesem Versuche, daſs bei Anwendung der Boghead Cannelkohle alle unter den Wassergasen vorhandene

Kohlensäure während ihres Durchstreichens durch die Steinkohleretorte aus diesen entfernt wird, und dafs aus 1 Tonne der Boghead Cannelkohle die enorme Quantität von 51720 Cubikfufsen eines Gases von grofser Leuchtkraft erzeugt werden kann. Der Versuch zeigt indessen nicht, wie man hätte erwarten sollen, dafs die vermehrte Quantität der durch die Steinkohleretorte getriebenen Wassergase auch einen geringeren Verlust an leuchtenden Kohlenwasserstoffen als bei dem vorigen Versuche bedingt hätte; man bemerkt im Gegentheil, wenn man die Resultate der beiden Versuche vergleicht, eine kleine Abnahme der Leuchtkraft, verglichen mit der ganzen Menge des erzeugten Gases. Diese Abnahme wird erklärlich, wenn man erwägt, dafs der erste Versuch im Sommer, der letzte aber bei starkem Frost angestellt wurde, während der Gasbehälter mit Schnee bedeckt war, so dafs das Gas eine Art von Eisprobe bestehen mufste; hierdurch wurde eine kleine Verminderung der Leuchtkraft bewirkt, deren Ausdehnung wir weiter unten ausführlicher betrachten werden.

Lesmahago Cannelkohle, I ohne Wassergase.

Es wurden aus 112 Pfund der Cannelkohle in 3 Stunden 20 Minuten 531 Cubikfufs Gas erzeugt. Das Gewicht der zurückgebliebenen Coaks war 54¼ Pfund. Die Leuchtkraft des Gases ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen :

Schattenprobe	2Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	4½ Cub.-F. d. St.
0,35 Cub.-F. in der Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. I Druck 0,6″ =12,1 Kerzen	Fish-tail Nr. I Druck 0,6″ =23,2 Kerzen	Fish-tail Nr. III Druck 0,5″ =28,7 Kerzen	Fish-tail Nr. III Druck 0,6″ = 36 Kerzen

Die ganze Gasmenge, 4 Cubikfufs die Stunde, lieferte das Licht von 381 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases betrug :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-F.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	16,31	entsprechend 28,30 ölbild. Gases	85,3 = 148 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	42,01		219,8
Wasserstoffgas . .	26,84		140,5
Kohlenoxydgas . .	14,18		74,2
Kohlensäure . . .	0,66		3,4
Sauerstoff u. Stickstoff	Spuren	Wasserdampf	7,8
	100,00		531,0.

1 Vol. der condensirbaren Kohlenwasserstoffe gab 3,47 Vol. Kohlensäure.

II. *Lesmahago Cannelkohle mit den Wassergasen.*

Aus 112 Pfund der Cannelkohle wurden in 3 Stunden 18 Minuten 1459 Cubikfufs Gas erhalten. Die zurückbleibenden Coaks wogen 49 Pfund. Die Leuchtkraft des Gases verhielt sich folgendermafsen :

Schattenprobe	2Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d.St.
0,5 Cub.-F. in der Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. II Druck 0,5″ = 9 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ =13,2 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ =19,1 Kerzen	Fish-tailNr.IV Druck 0,5″ =28,7 Kerzen

Die ganze Gasmenge, zu 4 Cubikfufs in der Stunde verbrannt, lieferte das Licht von 696,7 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases betrug :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-F.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	10,89	entsprechend 19,05 ölbild. Gases	156,5 = 273,9 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	18,94		272,3
Wasserstoffgas . .	55,09		791,9
Kohlenoxydgas . .	15,02		215,9
Kohlensäure . . .	0,06		0,9
	100,00	Wasserdampf	21,5
			1459,0.

1 Vol. der condensirbaren Kohlenwasserstoffe gab 3,50 Vol. Kohlensäure. — Der durch die Wassergase bewirkte Gewinn an:

	a. d. Centner	a. d. Tonne	Procent
Leuchtkraft betrug	315,7 Kerzen	6314 Kerzen	82,8
ölbildendem Gase	125,9 Cub.-F.	2518 Cub.-F.	85,1
erzeugtem Gase	928,0 „	18560 „	174,8

Methyl Cannelkohle, I. ohne Wassergase.

Aus 112 Pfd. der Cannelkohle wurden in 3 Stunden 478 Cubikfufs Gas erhalten. Die zurückgebliebenen Coaks wogen 51 Pfund. Ueber die Leuchtkraft des Gases wurden folgende Resultate erhalten:

1 Cub.-F. d. St.	2 Cub.-F. d. St.	3 Cub.-F. d. St.	4 Cub.-F. d. St.	5 Cub.-F. d. St.
Fish-tail Nr. I = 3,7 Kerzen	Fish-tail Nr. I = 10,1 Kerzen	Fish-tail Nr. I = 17,4 Kerzen	Fish-tail Nr. II = 21,5 Kerzen	Fish-tail Nr. III = 27,8 Kerzen

Die ganze Gasmenge, zu 5 Cubikfufs in der Stunde verbrannt, gab das Licht von 265,8 Kerzen.

Die Zusammensetzung des Gases war:

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-F.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	14,48	entsprechend 18,53 ölbild. Gases	68,2 = 87,3 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	38,75		182,5
Wasserstoffgas . .	33,32		156,9
Kohlenoxydgas . .	13,40		63,1
Kohlensäure . . .	0,05		0,3
Stickstoff u. Sauerstoff	Spuren	Wasserdampf	7,0
	100,00		478,0.

Die von 1 Volum der condensirbaren Kohlenwasserstoffe erzeugte Menge von Kohlensäure betrug 2,56 Volume.

II. *Methyl Cannelkohle mit den Wassergasen.*

112 Pfund der Cannelkohle gaben in 3 Stunden 1320 Cubikfufs Gas. Das Gewicht der zurückgebliebenen Coaks betrug 51 Pfund. Die Leuchtkraft des Gases war bei:

2 Cub.-F. d. St.	3 Cub.-F. d. St.	4 Cub.-F. d. St.	5 Cub.-F. d. St.
Fish-tail Nr. I = 7,2 Kerzen	Fish-tail Nr. II = 10,7 Kerzen	Fish-tail Nr. II = 15,3 Kerzen	Fish-tail Nr. IV. = 21 Kerzen

Die Leuchtkraft der ganzen Gasmenge, zu 5 Cubikfuſs die Stunde verbrannt, war = 554,4 Kerzen.

Die Zusammensetzung des Gases war :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-F.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	11,06	entsprechend 14,05 ölbild. Gases	143,8 = 182,6 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	22,89		297,8
Wasserstoffgas . .	45,58		592,7
Kohlenoxydgas . .	20,44		265,8
Kohlensäure . . .	0,03		0,4
Stickstoff u. Sauerstoff	Spuren	Wasserdampf	19,5
	100,00		1320,0.

1 Volum der condensirbaren Kohlenwasserstoffe bildete 2,54 Vol. Kohlensäure.

Der mit den Wassergasen erzielte Gewinn an :

	a. d. Centner	a. d. Tonne	Procent
Leuchtkraft betrug	288,6 Kerzen	5772 Kerzen	108,6
ölbildendem Gase	95,3 Cub.-F.	1906 Cub.-F.	109,2
erzeugtem Gase	842,0 „	16840 „	176,2.

Newcastle Cannelkohle (Ramsays), 1. ohne die Wassergase.

Aus 112 Pfund der Cannelkohle wurden in 3 Stunden 25 Minuten 515 Cubikfuſs Gas erzeugt. Die zurückgebliebenen Coaks wogen 74½ Pfund. Ueber die Leuchtkraft des Gases wurden folgende Resultate erhalten :

Schattenprobe	2Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d. St.
0,575 Cub.-F. die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. I Druck 0,4″ = 8,4 Kerzen	Fish-tail Nr. I Druck 0,5″ = 11,9 Kerzen	Fish-tail Nr. I Druck 0,8″ = 20,0 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,8″ = 24,5 Kerzen

Das von der ganzen Gasmenge, zu 5 Cubikfuſs die Stunde verbrannt, gelieferte Licht betrug 252,3 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases war :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-F.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	9,68	entsprechend 16,94 ölbild. Gases	49,1 = 85,9 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	41,38		210,0
Wasserstoffgas . .	33,30		168,9
Kohlenoxydgas . .	15,64		79,4
Kohlensäure . . .	0,00	Wasrerdampf	7,6
	100,00		515,0.

1 Vol. der condensirbaren Kohlenwasserstoffe bildete 3,50 Vol. Kohlensäure.

II. *Newcastle Cannelkohle mit Wassergasen,*

112 Pfund der Cannelkohle gaben in 3 Stunden 25 Minuten 751 Cubikfufs Gas und hinterliefsen 74 Pfund Coaks. Die Leuchtkraft des Gases verhielt sich wie folgt :

Schattenprobe	2 Cub.-F. die Stunde	3 Cub.-F. die Stunde	4 Cub.-F. die Stunde	5 Cub.-F. die Stunde	6 Cub.-F. die Stunde
0,725 Cub.-F. die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. II Druck 0,4″ = 5,8 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ = 10,3 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ = 14,1 Kerzen	Fish-tail Nr. IV Druck 0,8″ = 18,8 Kerzen	Fish-tail Nr. IV Druck 0,7″ = 23,2 Kerzen

Die Leuchtkraft des ganzen Gases, zu 5 Cubikfufs in der Stunde verbrannt, = 282,3 Wallrathkerzen.

Die Zusammensetzung des Gases war :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-F.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	9,04	entsprechend 13,15 ölbild. Gases	66,9 = 97,3 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	26,84		198,6
Wasserstoffgas . .	44,26		327,5
Kohlenoxydgas . .	19,39		143,5
Kohlensäure . . .	0,47		3,4
	100,00	Wasserdampf	11,1
			751,0.

Die Menge Kohlensäure, welche bei der Verbrennung von 1 Vol. der condensirbaren Kohlenwasserstoffe gebildet wurde, war 2,91 Vol.

Hieraus ergiebt sich, bei der Anwendung der Wassergase, ein Gewinn an :

	a. d. Centner	a. d. Tonne	Procent
Leuchtkraft von	30 Kerzen	600 Kerzen	11,2
ölbildendem Gase von	11,4 Cub.-F.	228 Cub.-F.	13,3
erzeugtem Gase von	236,0 „	4720 „	45,8.

Die von dieser Kohle gelieferten Resultate sind sehr abweichend von denen, welche mit demselben Material in den Western Gas Works, London, erhalten werden. Wright, der ausgezeichnete Techniker der Western Gas Company, hat kürzlich eine mit groſser Sorgfalt und Genauigkeit durchgeführte Reihe von Versuchen über das daselbst erzeugte Gas angestellt, wobei er fand, daſs das Licht einer Flamme, die 3 Cubikfuſs Gas in der Stunde verbraucht, dem Lichte von 16,6—20 Kerzen gleichkomme, und meine eigne Untersuchung einer am 15. Juni 1851 genommenen Probe des Gases der Western Co. bestätigt Wright's Angaben vollkommen. Da ich bis jetzt keine Gelegenheit hatte, die praktische Untersuchung zu wiederholen, so kann ich mir diese widersprechenden Ergebnisse nur erklären, indem ich annehme, daſs die mir zur Untersuchung zugeschickte Probe der Newcastle Cannelkohle von untergeordneter Qualität war, oder daſs bei meinem Versuche irgend ein mir unbekannter Umstand störend einwirkte. Man sollte annehmen, daſs aus dieser Cannelkohle, wenn man dieselbe Qualität nimmt, wie sie in den Gaswerken der Western Gas Co., Paddington, verarbeitet wird, bei der Anwendung von Wassergasen wenigstens 29000 Cubikfuſs Gas auf die Tonne, mit einer Leuchtkraft von wenigstens 20 Kerzen, bei einem Verbrauch von 5 Cubikfuſs die Stunde, müſsten erhalten werden können.

Wigan Cannelkohle (Balcarres), ohne die Wassergase.

Es wurden aus 112 Pfund der Cannelkohle in 3 Stunden 25 Minuten 522 Cubikfufs Gas gewonnen; 68¼ Pfund Coaks blieben zurück. Die Versuche über die Leuchtkraft hatten folgende Ergebnisse :

Schattenprobe	2Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub -F. d. St.
0,675 Cub.-F. die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. II Druck 0,4″ = 6 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,5″ =10,9 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ =14,7 Kerzen	Fish-tailNr IV Druck 0,6″ =19,9 Kerzen

Die Leuchtkraft der Gasmenge, zu 5 Cubikfufs die Stunde, = 207,8 Kerzen.

Von den aus der Wigan Cannelkohle mit und ohne die Wassergase dargestellten Leuchtgasen wurden keine Analysen gemacht.

II. *Wigan Cannelkohle (Balcarres) mit den Wassergasen.*

Aus 112 Pfund der Cannelkohle wurden in 3 Stunden 15 Minuten 775 Cubikfufs Gas erhalten; es blieben 67¾ Pfund Coaks zurück. Die Leuchtkraft des Gases verhielt sich folgendermafsen :

Schattenprobe	2Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d. St.
0,7 Cub.-F. die Stunde = 1 Kerze	Fish-tail Nr. I Druck 0,4″ = 5,6 Kerzen	Fish-tailNr.III Druck 0,4″ = 9,5 Kerzen	Fish-tailNr.III Druck 0,5″ =14,1 Kerzen	Fish-tailNr IV Druck 0,6″ =19,1 Kerzen

Das von der ganzen Gasmenge, zu 5 Cubikfufs in der Stunde, gelieferte Licht = 296 Kerzen.

Mit den Wassergasen ergab sich ein Gewinn an :

	a. d. Centner	a. d. Tonne	Procent
Leuchtkraft von	88,2 Kerzen	1764 Kerzen	42,4
erzeugtem Gase von	253 Cub.-F.	5060 Cub.-F.	48,8.

Newcastle Kohle (Pelton), ohne Wassergas.

Ich konnte die Resultate, welche diese Steinkohle bei der Behandlung mit den Wassergasen giebt, nicht erhalten, weil der von mir defshalb angestellte Versuch durch eine schädliche

Oeffnung, die an dem Apparat entstanden war, nutzlos wurde. Der mir zur Verfügung stehende Vorrath von Kohle wurde dadurch so sehr erschöpft, dafs zur Wiederholung des Versuchs nicht genug übrig blieb. Die folgende Untersuchung des aus der Kohle ohne die Zuziehung der Wassergase gewonnenen Productes ist indessen vielleicht doch nicht ganz ohne Interesse.

Aus 112 Pfund der Steinkohle wurden 504 Cubikfufs Gas erhalten und es blieben 70 Pfund Coaks zurück. Folgendes sind die Ergebnisse in Bezug auf die Leuchtkraft des Gases :

2 Cub.-F. d. St.	3Cub.-F. d. St.	4Cub.-F. d. St.	5Cub.-F. d. St.	6Cub.-F. d. St.
Fish-tail Nr. I. Druck 0,6″ = 4,6 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,6″ = 8,8 Kerzen	Fish-tail Nr. II Druck 0,4″ = 12,15 Kerz.	Fish-tail Nr. IV Druck 0,4″ = 14,9 Kerzen	Fish-tail Nr. IV Druck 0,6″ = 17 Kerzen

Das von der ganzen Gasmenge, zu 5 Cubikfufs die Stunde verbrannt, gelieferte Licht = 150,2 Kerzen.

Die Zusammensetzung des Gases ist :

	in 100 Theilen		im Ganzen, Cub.-F.
Kohlenwasserstoffe und ölbildendes Gas	3,87	entsprechend 7,16 ölb. Gases	19,2 = 35,5 Cubikf. ölb. Gases
Leichtes Kohlenwasserstoffgas . . .	32,87		163,2
Wasserstoffgas . . .	50,05		248,5
Kohlenoxydgas . . .	12,89		64,0
Kohlensäure . . .	0,32		1,6
Stickstoff u. Sauerstoff	Spuren	Wasserdampf	7,5
	100,00		504,0.

1 Volum der condensirbaren Kohlenwasserstoffe bildete 3,70 Volumen Kohlensäure.

Diese Versuche mit Steinkohle geben uns in die neue Methode der Gasbereitung eine viel vollständigere Einsicht, als die vorhergehenden über das Harzgas, und bringen mehrere für dieselbe sehr günstige Vorgänge zu unserer Kenntnifs, welche ohne die Ausführung der Versuche kaum hätten vorausgesagt werden können. Der erste und wichtigste dieser Vorgänge ist

das Verschwinden der unter den Wassergasen vorhandenen Kohlensäure während dem Durchgang dieser Gase durch die Steinkohleretorte. Dieses Verschwinden ist so vollständig, dafs das resultirende Gasgemenge in der That einen viel kleineren Procentgehalt an Kohlensäure besitzt, als das bei der Destillation der Steinkohle für sich gewonnene Gas. Der Umstand, dafs die bei unseren Versuchen untersuchten Gase vorher kleine, mit feuchtem und trocknem Kalke angefüllte Reinigungsgefäfse passiren mufsten, kann hier nicht in Betracht kommen, da wir bei der Gaserzeugung aus Harz gesehen haben, dafs der in den Reinigungsgefäfsen enthaltene Kalk zur Entfernung der Kohlensäure fast nutzlos war, und dafs selbst bei der Anwendung von kaustischem Natron immer noch 3,59 pC. dieses Gases zurückblieben. Es geht hieraus mit Gewifsheit hervor, dafs die Kohlensäure der Wassergase durch irgend einen, während ihres Verweilens in der Steinkohleretorte vor sich gehenden Procefs zerstört werde, wodurch wir aller Mühe und Kosten für ihre Wegschaffung durch beliebige Reinigungsmethoden überhoben werden. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dafs hierbei die Entfernung der Kohlensäure auf ihrer Verwandlung in Kohlenoxydgas durch die Einwirkung der in der Steinkohlenretorte enthaltenen kohlenstoffreichen Substanzen beruhe, von denen wahrscheinlich die Coaks der wirksamste Bestandtheil sind, da sich die flüchtigen Stoffe von den bei der Destillation des Harzes erzeugten, die ja, wie wir gesehen haben, die Kohlensäure nicht wegschaffen können, nicht wesentlich unterscheiden.

Ein anderer für diesen Procefs sehr günstiger Umstand ist die verhältnifsmäfsig kleine Menge des dabei erhaltenen Kohlenoxydgases. Ein grofses Verhältnifs dieses Gases würde, was die Quantität der bei seiner Verbrennung erzeugten Kohlensäure betrifft, ebenso sehr zu verwerfen seyn, als ein hoher Procentgehalt an leichtem Kohlenwasserstoffgas. Ein Blick auf die Zusammensetzung unserer Gase zeigt uns indessen, dafs die

Menge der bei ihrer Verbrennung gebildeten Kohlensäure in allen Fällen geringer ist, als die bei der Verbrennung eines gleichen Volums des aus denselben Kohlen nach der gewöhnlichen Methode bereiteten Gases erhaltene, und in einigen Fällen selbst kleiner, als die von einer reinen Steinkohlengasflamme von gleicher Leuchtkraft erzeugte Quantität. Die folgende Tabelle giebt eine vergleichende Uebersicht dieser Verhältnisse :

Gas	Bei der Verbr. von 100 Cubikf. Gas erzeugte CO_2	Von einer Flamme = 20 Kerzen in 1 St. erzeugte CO_2
Ince Hall Cannelkohle . . .	83,5 Cubikf.	3,76 Cubikf.
Dieselbe Kohle mit Wassergasen	69,5 „	3,47 „
Methyl Cannelkohle	89,3 „	3,32 „
Dieselbe Kohle mit Wassergasen	71,5 „	3,40 „
Ramsays Newcastle Cannelkohle	90,9 „	3,64 „
Dieselbe Kohle mit Wassergasen	72,8 „	3,86 „
Lesmahago Cannelkohle . . .	113,9 „	2,95 „
Dieselbe Kohle mit Wassergasen	72,1 „	3,02 „
Boghead Cannelkohle	127,2 „	2,96 „
Dieselbe Kohle mit Wassergasen	76,3 „	3,05 „

Die nach der neuen Methode bereiteten Gase würden die günstige Stelle, welche sie in dieser Tabelle behaupten, nicht einnehmen können, wenn die ganze Menge, oder selbst nur ein sehr grofser Theil der Wassergase in der Holzkohleretorte wäre dargestellt worden. Die Wassergase bestehen, für sich dargestellt, aus Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, vermischt mit Kohlensäure, deren Quantität, je nach der angewandten Hitze und anderen Umständen, von 0 bis zu 15 pC. wechselt. Wenn der Procentgehalt an Kohlensäure = 0 ist, so sind sich die Volume des Wasserstoffgases und des Kohlenoxydgases gleich, und wir können daher bei unseren Versuchen, da wir in den dabei gewonnenen Gasen schliefslich keine in's Gewicht fallende Quantität von Kohlensäure fanden, die in die Steinkohleretorte eintretenden Gase als aus gleichen Volumen Wasserstoff und Kohlenoxydgas zusammengesetzt betrachten. Wäre nun der

durch die Anwendung des neuen Processes auf irgend eine gegebene gewöhnliche oder Cannelkohle in der Totalmenge des producirten Gases gewonnene Zuwachs blofs den in der Holzkohleretorte gebildeten Wassergasen zuzuschreiben, so ist es klar, dafs dann der Gewinn an Kohlenoxydgas dem im Wasserstoffgas gleich seyn mufste; allein ein Blick auf die analytischen Resultate zeigt uns, dafs dieser Fall in keinem Beispiele eintritt.

Bei der Boghead Cannelkohle betrug der Gewinn an :

Wasserstoff	786,9	Cubikfufs
Kohlenoxydgas	226,7	„

und der Gewinn an Wasserstoff verhält sich daher zu dem Gewinn an Kohlenoxydgas wie 3,5 : 1.

Bei der Lesmahago Cannelkohle betrug die Zunahme an :

Wasserstoff	651,2	Cubikfufs
Kohlenoxydgas	141,6	„

der Wasserstoff verhält sich also hier zu dem Kohlenoxydgase wie 4,6 : 1.

Die Ince Hall Cannelkohle gab einen Zuwachs an :

Wasserstoff von	183,0	Cubikfufs
Kohlenoxydgas von	63,9	„

und das Verhältnifs der Wasserstoffmenge zu der des Kohlenoxydgases ist daher hier wie 2,9 : 1.

Ramsay's Newcastle Cannelkohle lieferte einen Mehrbetrag an :

Wasserstoff von	158,7	Cubikfufs
Kohlenoxydgas von	64,2	„

Die Quantität des gewonnenen Wasserstoffs verhält sich demnach zu der des Kohlenoxydgases wie 2,5 : 1.

Bei der Methyl Cannelkohle ergab sich ein Ueberschufs an:

Wasserstoff von	435,6	Cubikfufs
Kohlenoxydgas von	202,6	„

und es verhält sich also hier das Volum des Wasserstoffs zu dem des Kohlenoxydgases wie 2,2 : 1.

Hieraus wird es klar, dafs eine grofse Quantität der Wassergase durch die Einwirkung des Wasserdampfs auf die kohlenstoffreichen Substanzen in der Steinkohleretorte gebildet werden mufs, und dafs das auf diesem Wege gewonnene Wassergas einen viel gröfseren Procentgehalt an Wasserstoff besitzt, als das in der Holzkohleretorte producirte. Obgleich wir die Art der Wirkung, welche der Wasserdampf bei hohen Temperaturen auf organische Substanzen ausübt, noch nicht hinreichend genau kennen, um die Ursache dieses Ueberschusses an Wasserstoffgas mit Bestimmtheit angeben zu können, so können wir kaum daran zweifeln, dafs es von der Einwirkung des Wasserdampfs auf die Kohlenwasserstoffe des Theers herrühre. Wie der Wasserdampf, in Berührung mit Kohlenstoff, seinen Sauerstoff auf dieses Element überträgt und Kohlenoxyd nebst einem gleichen Volum Wasserstoff bildet, so veranlafst er auch bei seiner Einwirkung auf eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff die Bildung von Kohlenoxydgas; er setzt aber zugleich, indem er dieses thut, nicht nur seinen eigenen Wasserstoff, sondern auch den des Kohlenwasserstoffs in Freiheit. So kommt es, dafs die Volume des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs nicht länger gleich bleiben können, sondern das Volum des Wasserstoffs erreicht das Doppelte, das Dreifache, oder selbst das Vierfache des Volums des Kohlenoxydgases.

Auf diese Weise enthalten die nicht leuchtenden Gase ein sehr grofses Verhältnifs von Wasserstoffgas, welches, wie wir schon gezeigt haben, dem Kohlenoxydgas und dem leichten Kohlenwasserstoffgas, wegen des verhältnifsmäfsig geringen Grades, in welchem ein gegebenes Volum davon die Atmosphäre verdirbt und die Zimmer, in denen es verbrannt wird, erhitzt, bei weitem vorzuziehen ist.

Es wurde angenommen, dafs die mit dem neuen Procefs erzeugten Gase bis zu einem gewissen Grade die Natur von mit Naphtalin beladenen Gasen hätten, und dafs sie daher bei

längerem Verweilen in dem Gasbehälter und besonders unter dem Einflusse einer dem Gefrierpunkte nahen Temperatur viel von ihrer Leuchtkraft verlieren würden. Da es von Wichtigkeit war, sich über die Erheblichkeit dieses Einwurfes genau zu versichern, so liefs ich eine Probe des Boghead-Kohlenwasserstoffgases in einem Gasbehälter 48 Stunden hindurch über Wasser stehen, allein es fand sich nach Verlauf dieser Zeit, dafs die Leuchtkraft des Gases nicht im Mindesten abgenommen hatte. Aufserdem wurden verschiedene Sorten des Gases mehrere Stunden lang der Temperatur des schmelzenden Eises ausgesetzt. Der gewöhnliche hierbei eingehaltene Weg, dafs man das Gas durch eine gewundene und mit Eis umgebene Röhre streichen läfst, ist beinahe unbrauchbar, da die Temperatur des Gases nur dann auf 0° gebracht werden kann, wenn die Röhre einen unbequemen Grad von Länge erreicht, und wenn der Gasstrom sehr langsam ist. Werden hierbei auch einige Kohlenwasserstoffe condensirt, so haben sie nicht Zeit, sich vollständig abzusetzen, sondern es bleibt ein Theil davon suspendirt und wird fortgeführt, bis er beim Austreten aus dem Kälteapparat durch die höhere Temperatur wieder gasförmig wird. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, wandten wir bei unseren Versuchen einen Apparat *) an, welcher gestattete, das Volum des mit Wasserdampf gesättigten Gases bei 15,5° genau zu messen und das Gas dann ohne Verlust in den Abkühlungsraum zu bringen, wo es wenigstens eine Stunde lang einer Temperatur von 0° ausgesetzt wurde. Darauf brachte man das Gas wieder in den Mefsraum des Apparates zurück, wobei der Druck dem der äufseren Atmosphäre immer gleich gehalten wurde, und, sobald es sich wieder vollständig mit Wasserdampf gesättigt hatte, wurde sein Volum bei 15,5° abermals gemessen,

*) Dieser Apparat wird mit dem bei der Analyse der Gase angewandten vollständig beschrieben werden.

Die Differenz der beiden Messungen gab den im Abkühlungsraume erlittenen Verlust an Kohlenwasserstoffen. Ich habe nicht alle Gase dieser Operation unterworfen, aber es wurde eine hinreichende Anzahl derselben auf diese Weise geprüft, um zeigen zu können, dafs die mit dem neuen Procefs dargestellten, weit entfernt unter dem Einflufs der Kälte mehr leuchtende Stoffe zu verlieren, als die entsprechenden, nach gewöhnlicher Methode mit Steinkohle allein erzeugten, in allen Fällen weniger einbüfsen, als diese. Folgendes sind die Ergebnisse dieser Versuche.

Die Menge der aus 100 Cubikfufsen Gas bei 0° condensirten Kohlenwasserstoffe betrug bei der :

Boghead Cannelkohle . . .	4,42	Cubikfufs
Desgl. mit den Wassergasen .	0,24	„
Methyl Cannelkohle	0,33	„
Desgl. mit den Wassergasen	0,07	„
Ince Hall Cannelkohle . . .	0,37	„

Es ist zweifellos, dafs alle Sorten von Steinkohlengas bei 0° etwas von ihren leuchtenden Bestandtheilen verlieren, allein die verhältnifsmäfsig gröfsten Verluste werden im Allgemeinen diejenigen Gase erleiden, welche an Kohlenwasserstoffen am reichsten sind; daher ist es vortheilhaft, solche Gase zu verdünnen, um dadurch den Dämpfen dieser Kohlenwasserstoffe mehr Raum zu geben, und so ihre Condensation zu verhindern. Dieser Vortheil zeigt sich am schlagendsten in dem Verhalten des Bogheadgases mit und ohne die Wassergase, wenn es der Kälte ausgesetzt wird. Bei dem Lesmahagogase würde der Unterschied wahrscheinlich noch auffallender seyn, da man bei der viel gröfseren Dichtigkeit seiner Kohlenwasserstoffe erwarten kann, dafs es, im reinen Zustande der Einwirkung der Kälte unterworfen, eine grofse Menge derselben verlieren mufs.

Ich habe, zum Zwecke einer Vergleichung mit den obigen Versuchen, die von der Manchester Corporation und mehreren Londoner Gascompagnien dem Publicum gelieferten Gassorten

analysirt. Die Proben sammelte ich in Manchester im Juni und in London den 15. Juli 1851 alle selbst; in einigen Fällen nahm ich sie aus dem Brenner des Consumenten, in andern auf den Gaswerken selbst. Zwei der Londoner Compagnien erlaubten mir, die Leuchtkraft ihres Gases an Ort und Stelle mit dem Bunsen'schen Photometer zu bestimmen, für die andern Gase wurde der Leuchtwerth aus den analytischen Resultaten abgeleitet. Die bei diesen Versuchen verwandten Wallrathkerzen brannten nach meiner Schätzung mit einem Verbrauch von 130 Grains Wallrath in der Stunde, und ich habe defshalb die Resultate mit Zugrundelegung des Normalverbrauchs von 120 Grains in der Stunde corrigirt.

Die Namen der Compagnien, welche die untersuchten Gase lieferten, führe ich aus begreiflichen Gründen nicht an. In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt.

Das Gas A ist aus Hulton Cannelkohle, die Gase B, C, E aus Newcastle Steinkohle und das Gas F aus Newcastle Cannelkohle gewonnen. Die Kohle, welche zur Darstellung des Gases D diente, wurde mir nicht bekannt.

Die Leuchtkraft der verschiedenen Gase, die für A, D, E, F aus der Analyse berechnet, für B und C mit dem Photometer gemessen wurde, betrug für einen Verbrauch von 5 Cubikfufs in der Stunde :

A	B	C	D	E	F
14,3 Kerzen	13 Kerzen	14,1 Kerzen	11,5 Kerzen	14,4 Kerzen	34,4 Kerzen

Die procentische Zusammensetzung der Gase war folgende :

Gas	A	B	C	D	E	F
Kohlenwasserstoffe	5,50	3,05	3,56	3,67	3,53	13,06
Leichtes Kohlenwasserstoffgas .	40,12	41,50	35,28	40,66	35,25	51,20
Wasserstoffgas .	45,74	47,60	51,24	41,15	51,81	25,82
Kohlenoxydgas .	8,23	7,32	7,40	8,02	8,95	7,85
Kohlensäure . .	0,41	0,53	0,28	0,29	0,00	0,13
Stickstoff . . .	Spur	Spur	1,80	5,01	0,38	1,51
Sauerstoff . . .	Spur	Spur	0,44	1,20	0,08	0,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das den Kohlenwasserstoffprocenten entsprechende Volum ölb. Gases

	A	B	C	D	E	F
ölb. Gases	9,96	6,97	7,21	6,15	7,70	22,98.

Der in dem Pellongase und den in dieser Tabelle mit B und C bezeichneten Gasen, lauter Gasen aus gewöhnlicher Steinkohle, anwesende Procentgehalt an ölbildendem Gase könnte uns auf die Vermuthung bringen, dafs ihre Leuchtkraft geringer seyn müsse, als sie in Wirklichkeit gefunden wird. Es ging aus den Versuchen über die Gase aus Cannelkohle hervor, dafs ein Gas, welches bei einem Verbrauche von 5 Cubikfufs die Stunde das Licht von 20 Kerzen giebt, 13,72 pC. ölbildendes Gas oder sein Aequivalent in reicheren Kohlenwasserstoffen enthält, und man sollte daher erwarten, dafs ein Gas, welches nur einen halb so grofsen Procentgehalt besitzt, auf dieselbe Weise verbrannt, das Licht von 10 Kerzen, und nicht von 13, wie es in der That gefunden wird, geben müfste. Dieser bei den aus *gewöhnlicher Steinkohle* gewonnenen Gasen vorgefundene Ueberschufs an Leuchtkraft über den durch die Analyse angezeigten Betrag beruht wahrscheinlich auf der Gegenwart solcher leuchtenden Bestandtheile, die weder durch rauchende Schwefelsäure, noch durch Chlor condensirt werden können, und über deren Natur, sowie über die Ursache, welche ihre Entdeckung bei unserer gegenwärtigen analytischen Methode verhindert, ich mich bereits anderen Orts *) ausgesprochen habe. Die folgende Tabelle macht diesen Unterschied zwischen dem Leuchtwerthe des ölbildenden Gases in gewöhnlichem Steinkohlengas, verglichen mit seinem Leuchtwerthe in dem Gase aus Cannelkohle, deutlich, und zeigt zugleich, dafs bei dem letzteren die Leuchtkraft sich immer der Menge ölbildenden Gases, welcher der Procentgehalt an condensirbaren Kohlenwasserstoffen äquivalent ist, direct proportional verhält. Ich halte die Feststellung dieser Regel mit Bezug auf Gase, die einen so verschiedenen

*) Diese Annalen LXXIV, 41.

Procentgehalt an leichtem Kohlenwasserstoffgas besitzen, wie die der Boghead Cannelkohle mit und ohne die Wassergase, für einen schlagenden Beweis, dafs das leichte Kohlenwasserstoffgas keine höhere Leuchtkraft habe, als Wasserstoffgas oder Kohlenoxydgas.

Die Tabelle giebt den Leuchtwerth eines Cubikfufses des in den folgenden Gasen enthaltenen ölbildenden Gases, ausgedrückt in Wallrathkerzen, von denen jede 10 Stunden mit einer Consumtion von 120 Grains in der Stunde brennt.

Gase aus Cannelkohle.		
Ince Hall Cannelkohle	2,95	Kerzen
Dieselbe mit den Wassergasen . .	2,96	„
Boghead Cannelkohle	2,80	„
Dieselbe mit den Wassergasen . .	2,83	„
Lesmahago Cannelkohle	2,58	„
Dieselbe mit den Wassergasen . .	2,54	„
Ramsay's Newcastle Cannelkohle . .	2,86	„
Dieselbe mit den Wassergasen . .	2,86	„
Methyl Cannelkohle	3,04	„
Dieselbe mit den Wassergasen . .	3,08	„
Gase aus gewöhnlicher Steinkohle.		
Pelton Kohle	4,23	„
Gas B	3,73	„
Gas C	3,91	„

Die folgende Tabelle enthält die Gewichtsmengen der gewöhnlichen Steinkohle oder Cannelkohle, welche jedesmal nöthig sind, um das Licht von 1000 Wallrathkerzen, von denen jede 10 Stunden mit 120 Grains die Stunde brennt, zu produciren:

	Alter Procefs	White's Procefs
Wigan Cannelkohle (Ince Hall)	465,1 Pfd.	347,4 Pfd.
Wigan Cannelkohle (Balcarres)	539,0 „	378,4 „
Boghead Cannelkohle	197,5 „	104,8 „
Lesmahago Cannelkohle	293,9 „	160,7 „

	Alter Proceſs	White's Proceſs
Methyl Cannelkohle	421,4 Pfd.	202,0 Pfd.
Newcastle Cannelkohle	443,9 „	396,7 „
Gewöhnliche Newcastle Kohle (Pelton)	745,7 „	— „

Ich gebe zum Schluſs eine Uebersicht der experimentellen Resultate :

	Gas auf die Tonne. Cubikfuſs		Leuchtkraft auf die Tonne Wallrathkerzen		Gewinn auf die Tonne bei White's Proceſs		Gewinn auf 100 Theile bei White's Proceſs	
	nach d. alten Proceſs	nach White's Proceſs	nach d. alten Proceſs	nach White's Proceſs	an Gas Cubikf.	an Leucht-kraft	Gas-menge	Leucht-kraft
Wigan Cannelkohle (Ince Hall) . . .	10900	16120	4816	6448	5220	1632	47,9	33,9
Wigan Cannelkohle (Balcarres) . . .	10440	15500	4156	5920	5060	1764	48,5	42,4
Boghead Cannelkohle	13240	38160	11340	21368	24920	10028	178,2	88,4
Dieselbe, 2r Versuch	—	51720	—	20688	38480	9378	290,6	82,4
Lesmahago Cannel-kohle	10620	29180	7620	13934	18560	6314	174,8	82,8
Methyl Cannelkohle	9560	26400	5316	11088	16840	5772	176,2	108,6
Newcastle Cannelkohle (Ramsay)	10300	15020	5046	5646	4720	600	45,8	14,2

Wir können die Vortheile, welche White's „Hydrocarbonproceſs" in seiner Anwendung auf gewöhnliche Steinkohle und Cannelkohle darbietet, in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen :

1) die Gasproduction aus gegebenen Gewichtsmengen gewöhnlicher Steinkohle oder Cannelkohle wird bedeutend vermehrt und der Zuwachs beträgt, je nach der Qualität des angewandten Materials, von 46 bis zu 290 pC.;

2) die Leuchtkraft der ganzen, aus einem gegebenen Gewicht Kohle erhaltenen Gasmenge wächst bedeutend, sie nimmt um 12 bis 108 pC. zu, und die Zunahme ist am gröſsten, wenn man Steinkohlen anwendet, welche Gase von hoher Leuchtkraft erzeugen;

3) die Quantität des zurückbleibenden Theers nimmt ab, indem ein Theil desselben in Gase von starker Leuchtkraft verwandelt wird;

4) der Proceſs macht es uns möglich, die Leuchtkraft von Gasen, die aus solchen Kohlen, wie die Boghead und Lesmahago

Cannelkohle u. a. gewonnen werden, zu reduciren und die Gase dadurch zum Brennen ohne Rauch oder Verlust an Licht geschickt zu machen;

5) der Procentgehalt an Wasserstoff wird vermehrt und der an leichtem Kohlenwasserstoffgas vermindert, wodurch die schädliche Einwirkung auf die Atmosphäre und die drückende Hitze der mit Gas beleuchteten Räume beschränkt wird;

6) zu diesen positiven Vortheilen kommt noch, dafs die Anwendung dieses Processes keine weiteren Ausgaben erfordert, um die Apparate in Gang zu setzen, um die Abnutzung an Retorten zu ersetzen, oder um das Gas rein darzustellen, und dafs er, aufser einem Wechsel in den Retorten, keine Veränderung in der gegenwärtig für die Gasfabrikation nach der alten Methode gebräuchlichen Construction der Oefen und Apparate nöthig macht.

Ueber die Gewinnung von reiner Essigsäure aus dem Holzessig;

von Dr. *C. Völckel*,
Professor der Chemie und Physik am Lyzeum in Solothurn.

Man erhält bekanntlich die Essigsäure aus dem Holzessig chemisch rein, wenn man daraus essigsaures Natron darstellt, und dasselbe durch Rösten, Erhitzen bis zum Schmelzen von allen anhängenden empyreumatischen Substanzen befreit. In einigen Fabriken befolgt man hierbei das bekannte Verfahren von Mollerat; in andern sättigt man den Holzessig mit Schwefelnatrium, durch Reduction des schwefelsauren Natrons mit Kohle erhalten; in England gestattet der billigere Preis der Soda, diese zur Sättigung des Holzessigs zu verwenden. Allein alle diese Methoden sind wegen des Röstens und mehrmaligen Um-

krystallisirens vom essigsauren Natron umständlich und mit vielen Unkosten verbunden, so dafs viele Fabrikanten, wenn sie den Holzessig zu Darstellung von unreinen essigsauren Salzen, z. B. unreinem essigsaurem Bleioxyd, brauner Bleizucker genannt, verwenden können, diese Verwerthung der Verarbeitung des Holzessigs zu reiner Essigsäure vorziehen; besonders seitdem man dem die Essigsäure aus starken Branntweinessig auf eine einfache und billige Art darstellt. (Siehe den Aufsatz S. 60.)

Diese unreinen essigsauren Salze, besonders der braune Bleizucker, werden aber nur in gröfseren Kattundruckereien, und auch da nur zu den dunkeln Farben, gebraucht, während der reine weifse Bleizucker eine viel allgemeinere Anwendung hat. Die Fabrikanten sind defshalb doch häufig gezwungen, einen Theil des Holzessigs entweder zu reiner Essigsäure oder reinem essigsaurem Bleioxyd zu verarbeiten.

Die aus dem reinen essigsauren Natron dargestellte Essigsäure kommt aber viel zu hoch zu stehen, als dafs der Fabrikant bei den gewöhnlich niederen Preisen des reinen Bleizuckers, der auf eine leichte Art aus dem Branntweinessig bereitet wird, diese mit Vortheil dazu verwenden könnte. Man hat daher schon oft versucht, aus dem rohen Holzessig auf eine billigere Weise, als nach dem oben angegebenen Verfahren, mit Umgehung der Darstellung des essigsauren Natrons, eine zu Darstellung von reinem essigsaurem Bleioxyd hinreichend reine Essigsäure zu gewinnen.

Bei meinen Versuchen, die ich während der letzten Jahre zur Lösung dieser Frage theils im Kleinen, theils im Grofsen in einer hiesigen Holzessigfabrik unternommen habe, bin ich nun auf ein sehr einfaches Verfahren gekommen, aus dem rohen Holzessig eine chemisch reine Essigsäure darzustellen, das ich nun beschreiben will.

Das folgende Verfahren beruht auf der Darstellung von essigsaurem Kalk, und Zersetzung desselben mit Salzsäure.

Um den essigsauren Kalk hierfür hinreichend rein zu erhalten, verfährt man folgendermafsen:

Der rohe Holzessig wird, ohne denselben vorher zu destilliren, mit Kalk gesättigt. Es scheidet sich hierbei ein Theil der in dem Holzessig aufgelösten harzartigen Körper in Verbindung mit Kalk aus; ein anderer Theil dieser Körper bleibt in Verbindung mit dem Kalk gelöst, und färbt die Lösung des essigsauren Kalks tief dunkelbraun. Die durch längeres Stehenlassen oder durch Filtration geklärte Lösung *) wird nun in einem eisernen Kessel abgedampft. Wenn die Flüssigkeit bis ungefähr zur Hälfte verdunstet ist, so setzt man Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit schwach sauer ist. Man erkennt diefs daran, dafs eine kleine Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten Lackmuspapier deutlich röthet. Durch die Salzsäure wird ein grofser Theil des aufgelösten Harzes abgeschieden, das in der kochenden Flüssigkeit zusammenballt, und daher leicht durch Abschäumen entfernt werden kann.

Die zugesetzte Salzsäure zersetzt ferner die noch in Auflösung befindlichen Kalkverbindungen von Kreosot und einigen andern, bis jetzt nicht genau untersuchten, flüchtigen Körpern, worauf dieselben durch weiteres Abdampfen verjagt werden. Da diese flüchtigen Körper im freien Zustand nur wenig oder gar nicht auf Lackmuspapier reagiren, so ist eine deutliche Röthung des Lackmuspapiers ein Zeichen, dafs nicht blofs die Kalkverbindungen dieser Substanzen, sondern auch schon kleine Mengen des essigsauren Kalks zersetzt worden sind.

Die Menge der hierzu erforderlichen Salzsäure ist verschieden, sie richtet sich nach der Beschaffenheit des Holzessigs, die wieder abhängig ist von der Feuchtigkeit des Holzes. Auf 100 Maafs oder 150 Liter Holzessig gebraucht man 4 bis 6 Pfund Salzsäure.

*) Zur Gewinnung von Holzgeist wird von derselben in einer kupfernen Destillirblase ein Theil abdestillirt.

Die Lösung des essigsauren Kalks wird hierauf weiter eingedampft, und zuletzt zur Entfernung aller flüchtigen Substanzen scharf ausgetrocknet.

Das Eindampfen und Austrocknen kann in einem und demselben eisernen Kessel geschehen; bei gröfserem Betrieb wird man aber das Austrocknen besser auf gufseisernen Platten vornehmen.

Auf dieses Austrocknen mufs die gröfste Sorgfalt verwendet werden.

Die flüchtigen empyreumatischen Substanzen hängen dem essigsauren Kalk, sowie dem darin enthaltenen Harz sehr hartnäckig an, und gehen, wenn dieselben nicht durch die Hitze ausgetrieben wurden, bei der folgenden Destillation des essigsauren Kalks mit Salzsäure in die Essigsäure über, und ertheilen derselben einen übeln Geruch. Das Austrocknen mufs jedenfalls so lange fortgesetzt werden, bis der essigsaure Kalk beim Erkalten entweder ganz geruchlos ist, oder nur schwach riecht.

Nach dem vollständigen Austrocknen hat der essigsaure Kalk eine schmutzigbraune Farbe. Derselbe wird nun zur Gewinnung der Essigsäure mit Salzsäure destillirt.

Die Destillation des essigsauren Kalks mit Salzsäure kann ganz gut in einer Destillirblase mit Helm aus Kupfer und einer Kühlröhre von Blei vorgenommen werden; bei einiger Vorsicht enthält die destillirte Essigsäure weder Kupfer noch Blei. Die Menge der zur Zersetzung erforderlichen Salzsäure läfst sich nicht ganz genau angeben, weil der essigsaure Kalk nicht rein ist, sondern noch Harz und schon gebildetes Chlorcalcium enthält. In den meisten Fällen wird man mit 90 bis 95 Theilen Salzsäure von 20° Baumé oder 1,16 spec. Gewicht eine vollständige Zersetzung von 100 Theilen essigsaurem Kalk bewirken, ohne dafs die destillirte Essigsäure stark salzsäurehaltig wird.

In einem gegebenen Fall läfst sich auch durch einen Versuch im Kleinen sehr leicht die Menge der Salzsäure bestimmen.

Auch kann man den Destillirapparat so einrichten, dafs man noch Salzsäure nachgiefsen kann, wenn zu einer Operation zu wenig genommen wurde. Eine Prüfung der destillirten Essigsäure mit salpetersaurem Silberoxyd giebt hier einen Anhaltspunkt; so lange damit nur eine Trübung entsteht, ist noch kein Ueberschufs an Salzsäure.

Die Destillation der Essigsäure geht auch hier sehr leicht vor sich. Der essigsaure Kalk löst sich sehr gut unter Erwärmen in der Salzsäure zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit auf, unter Abscheidung von gefärbtem Harz. Da nun die ganze Masse flüssig ist, so kann sich die Wärme sehr leicht durch dieselbe verbreiten, und da die Essigsäure schon bei 100 bis 120° C. übergeht, und der essigsaure Kalk bei dem Austrocknen einer höheren Temperatur ausgesetzt worden war, so wird die destillirte Essigsäure nicht weiter mehr durch Zersetzungsproducte der Harze verunreinigt, die auch wegen ihres geringeren specifischen Gewichts auf der Chlorcalciumlösung schwimmen, und sich nirgends fest ansetzen.

Die destillirte Essigsäure besitzt nur einen ganz schwachen empyreumatischen Geruch, der jedoch ganz verschieden von dem des rohen Holzessigs ist; sie ist vollkommen farblos und giebt, wenn nicht Salzsäure im Ueberschufs genommen wurde, mit salpetersaurem Silberoxyd nur eine Trübung. Ist die Essigsäure gelblich gefärbt, so rührt diefs von übergespritzten Harztheilchen her. Das durch die Salzsäure aus dem essigsauren Kalk abgeschiedene Harz schmilzt nämlich in der Wärme zu einer flüssigen Schicht, die auf dem Chlorcalcium lagert, und leicht Spritzen verursacht. Es ist defshalb gut, das Harz, das sich beim Auflösen des essigsauren Kalks in der Salzsäure abscheidet, vor der Destillation soviel als möglich mit Hülfe eines Schaumlöffels oder durch Filtration der Lösung durch ein leinenes Tuch zu entfernen. Im letzteren Falle nimmt man die Auflösung des essigsauren Kalks durch die Salzsäure in einem besondern Gefäfs vor.

Das spec. Gewicht der erhaltenen Essigsäure schwankt zwischen 1,058 und 1,061, das nahezu 8° Baumé oder 10° Beck entspricht. Sie enthält alsdann über 40 pC. wasserfreie Essigsäure.

Man gebraucht jedoch selten die Essigsäure von diesem Gehalt an wasserfreier Säure, und da die etwas weniger concentrirte Essigsäure sich leichter vollständig von dem Chlorcalcium abdestilliren läfst, so kann man der Auflösung des Chlorcalciums in Essigsäure entweder vor der Destillation noch etwas Wasser zusetzen, oder auch dasselbe gegen Ende der Destillation nachgiefsen.

Folgendes Verhältnifs scheint mir sehr passend:

100 Theile essigsaurer Kalk
90 bis 95 Theile Salzsäure
25 Theile Wasser.

Diese geben 95 bis 100 Theile Essigsäure von 7° Baumé oder 1,105 spec. Gewicht.

Aus 100 Maafs oder 150 Liter Holzessig erhält man ungefähr 60 Pfund Essigsäure von dem angegebenen spec. Gewicht.

Die auf die angegebene Methode dargestellte Essigsäure läfst sich sehr leicht noch weiter reinigen, ja ganz chemisch rein erhalten.

Wenn man derselben eine kleine Menge kohlensaures Natron zusetzt und sie nochmals destillirt, so erhält man dieselbe frei von Salzsäure und vollkommen farblos, wenn sie auch vorher schwach gelblich gefärbt war. Der schwache Beigeruch verschwindet aber hierdurch nicht.

Aber auch dieser Geruch läfst sich der Säure nehmen, wenn man die Essigsäure mit ungefähr 2 bis 3 pC. saurem chromsaurem Kali, anstatt des kohlensauren Natrons, destillirt.

Die mit saurem chromsaurem Kali gereinigte Essigsäure läfst sich von Essigsäure, welche aus reinem essigsaurem Natron mit Schwefelsäure, oder aus essigsaurem Kalk mit Salzsäure dargestellt wurde, nichts im Geringsten unterscheiden. Mit con-

centrirter Schwefelsäure mischt sie sich, ohne sich im Geringsten zu färben; mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak im Ueberschufs zum Kochen erhitzt, reducirt dieselbe nicht die mindeste Menge Silber.

Um die Reinheit dieser Essigsäure noch ferner zu prüfen, wurde eine kleine Menge derselben mit Bleioxyd gesättigt, und die klare Auflösung von essigsaurem Bleioxyd noch etwas abgedampft. Nach dem Erkalten war die ganze Menge strahlig krystallisirt.

0,327 Gr. dieses essigsauren Bleioxyds, bei 100° C. getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,124 Blei und 0,91 Bleioxyd, gleich 0,225 Bleioxyd.

0,760 Gr. derselben Substanz gaben 0,406 Kohlensäure und 0,127 Wasser.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
4 Aeq.	Kohlenstoff	300,00	14,76	14,56
3 „	Wasserstoff	37,50	1,84	1,86
3 „	Sauerstoff	300,00	14,76	14,78
1 „	Bleioxyd	1394,50	68,64	68,80
1 Aeq.	essigsaures Bleioxyd .	2032,00	100,00	100,00.

Die Reactionen sowie die Analysen beweisen die völlige Reinheit der Essigsäure.

Statt dem sauren chromsauren Kali kann man auch Braunstein, aber weniger gut, als Reinigungsmittel für die Essigsäure anwenden. Die über Braunstein abdestillirte Essigsäure *) giebt zwar mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich keine Reaction; nach längerem Stehen aber tritt eine aber sehr schwache Trübung ein.

*) Sollte die Essigsäure nach dieser Destillation über Braunstein noch einen merklichen brenzlichen Geruch besitzen, so verschwindet dieser durch eine Digestion der Essigsäure mit gereinigter Knochenkohle.

Da man nun die Essigsäure so leicht von dem Gehalt an Salzsäure befreien kann, so schadet auch ein kleiner Ueberschufs von Salzsäure bei der Destillation des essigsauren Kalks nicht. Ein kleiner Gehalt an Salzsäure ist sogar von grofsem Nutzen für die Reinigung der Essigsäure mit saurem chromsaurem Kali oder Braunstein.

Die Rectification der Essigsäure mit saurem chromsaurem Kali oder Braunstein kann im Grofsen ganz gut in einer Destillirblase von Kupfer und Kühlröhre von Blei vorgenommen werden. Die in dieser Vorrichtung destillirte Essigsäure kann nur durch etwas aufgelöstes Bleioxyd verunreinigt seyn. Wenn man aber während der Destillation das Eindringen der Luft *) hindert, so können nur die ersten und letzten Theile der übergehenden Essigsäure kleine Mengen von Bleioxyd enthalten. Indem man diese besonders auffängt und zur Darstellung von essigsaurem Bleioxyd verwendet, kann der gröfste Theil der Essigsäure bleifrei erhalten werden.

Es lassen sich auf diese Art die gläsernen oder silbernen Helme mit Kühlröhren entbehren.

Die Gewinnung der Essigsäure nach der hier beschriebenen Methode wird einfacher, wenn der Holzessig vorher destillirt und dadurch von dem gröfsten Theil des Harzes befreit wird. Allein diese Destillation des Holzessigs verursacht dem Fabrikanten grofse Unkosten durch vermehrten Arbeitslohn und gröfseren Aufwand an Brennmaterial, weil dieselbe Flüssigkeit zweimal verdampft werden mufs; aufserdem bleibt auch ein Theil Essigsäure in dem Theer in der Destillirblase zurück.

Bei Darstellungen im Kleinen hat nun dieser Verlust nicht viel zu bedeuten. Im Grofsen bei einer jährlichen Verarbeitung

*) Das Eindringen der Luft in die Kühlröhre kann ganz einfach dadurch vermieden werden, dafs man das Ende der Kühlröhre durch einen durchbohrten Kork mit einer Sförmig gebogenen Glasröhre schliefst.

von 1000 und mehr Ohm Holzessig kommt er wohl in Betracht. Auch ist es hier nicht gleichgültig, ob diese Menge, so wie sie ist, verarbeitet werden kann, oder nochmals destillirt werden mufs.

Die Unkosten, die eine nochmalige Destillation des Holzessigs verursacht, lassen sich durch einen zusammengesetzten Destillirapparat vermeiden : Statt die Dämpfe des destillirenden Holzessigs unmittelbar zu verdichten, leitet man dieselben in einen kupfernen Behälter, worin der zu Sättigung der Essigsäure erforderliche Kalk enthalten ist. Der Kalk absorbirt von den durchgehenden Dämpfen vollständig den Dampf der Essigsäure. Wird nun der kupferne Behälter durch einen schlechten Wärmeleiter vor Abkühlung geschützt, so verdichtet sich darin wenig Wasserdampf. Dieser letztere läfst sich mit Vortheil zum Abdampfen einer Lösung von essigsaurem Kalk von einer vorhergegangenen Operation verwenden, dadurch, dafs man denselben unter eine in einem hölzernen Bottich befindliche Abdampfschaale von Kupfer leitet. Hier condensirt sich der gröfste Theil des Wasserdampfs zu Wasser, das man, wenn es sich in zu grofser Menge ansammelt, durch eine an der Seite angebrachte Röhre ablaufen läfst. Die Dämpfe, welche sich unter der Abdampfschaale nicht verdichten, verdichtet man durch einen Kühlapparat, und verwendet sie zur Gewinnung von Holzgeist. Man kann die Dämpfe auch vorher noch durch einen Ständer leiten, worin der zur Destillation bestimmte Holzessig vorgewärmt wird.

Dieses letztere Verfahren ist etwas umständlicher, und liefert nicht mehr Essigsäure, als das zuerst beschriebene einfache.

Aus dem Angeführten geht nun hervor, dafs man auf eine einfache Weise die in dem Holzessig enthaltene Essigsäure chemisch rein erhalten kann.

Das beschriebene Verfahren ist jedenfalls viel billiger, und liefert die Essigsäure viel reiner, als die bekannten, die nur auf der Zersetzung des unreinen essigsauren Kalks mit Schwefel-

säure beruhen. Durch den Zusatz von Salzsäure *) während des Abdampfens des unreinen essigsauren Kalks werden die flüchtigen schwach sauren Körper, die nebst der Essigsäure in dem Holzessig enthalten sind, viel leichter entfernt, als durch Anwendung einer Lösung von Chlorcalcium (Schnedermann), oder durch Rösten des unreinen essigs. Kalks für sich oder mit Kalkhydrat (Kestner, Schwarz.) Bei letzterem erleidet man, wenn nur einigermaafsen der beabsichtigte Zweck erreicht werden soll, einen bedeutenden Verlust durch Zersetzung von essigsaurem Kalk, da der essigsaure Kalk wegen seiner Unschmelzbarkeit eine genaue Regulirung der Wärme nicht gestattet.

Der Gebrauch der Salzsäure statt der Schwefelsäure bei der Zersetzung des essigsauren Kalks hat den grofsen Vortheil, dafs eine Verunreinigung des essigsauren Kalks durch Harze, Farbstoffe nichts schadet, insofern nur der essigsaure Kalk biszur Entfernung aller freien flüchtigen Substanzen scharf ausgetrocknet worden war. Bei Anwendung von Schwefelsäure dagegen erhält man stets eine übelriechende Essigsäure, die stark mit schwefliger Säure gesättigt und aufserdem noch durch Zersetzungsproducte der beigemengten Harze in höherer Temperatur verunreinigt ist. Der gebildete schwefelsaure Kalk setzt sich nämlich am Boden der Destillirblase fest, und es mufs bei Destillationen im Grofsen der Boden der Destillirblase bis zum Glühen erhitzt werden, um alle Essigsäure auszutreiben. Ja häufig wird die zuletzt übergehende Säure milchig von ausgeschiedenem Schwefel, und es tritt sogar der Geruch von Schwefelwasserstoff auf, das von einer Reduction des schwefelsauren Kalks zu Schwefelcalcium am Boden der Retorte herrührt. In Folge dessen werden die gufseisernen Destillirblasen in kurzer Zeit zerfressen.

*) Ein kleiner Ueberschufs an Salzsäure ist bei dieser Operation sehr vortheilhaft. Man erleidet zwar einen kleinen Verlust an Essigsäure; allein letztere wird um so reiner erhalten.

Der billige Preis, zu welchem man die Essigsäure durch die beschriebene Methode erhält, wird eine ausgedehntere Anwendung der Essigsäure in Färbereien und Druckereien gestatten. Dieselbe läfst sich auch sehr vortheilhaft zu Darstellung von essigsauren Salzen, besonders des Bleizuckers, verwenden.

Man erhält den Bleizucker ganz einfach durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure. Man nimmt die Sättigung in einem kupfernen Kessel in der Wärme vor, indem man so lange Bleioxyd der Essigsäure zusetzt, bis die Lösung des essigsauren Bleioxyds neutral reagirt. Die Lösung wird entweder durch Absetzenlassen in einem hölzernen, am besten mit Blei ausgefütterten Bottich, oder durch Filtration, von den Unreinigkeiten des käuflichen Bleioxyds geklärt, und in dem gereinigten kupfernen Kessel unter Zusatz von wenig Essigsäure bis zur sauren Reaction so stark *) eingedampft, dafs dieselbe bei dem Erkalten durch die ganze Masse strahlig krystallinisch erstarrt. Da die Essigsäure ganz rein ist, so hat man nicht nothwendig, das essigsaure Bleioxyd aus weniger concentrirten Lösungen krystallisiren zu lassen, und eine Mutterlauge zu bilden. Bei diesem Auflösen und Abdampfen bringt man einige blanke Bleiplatten in den Kessel, um die kleinen Mengen von essigsaurem Kupferoxyd, das von dem Kupfergehalt des käuflichen Bleioxyds herrührt, zu zersetzen; das Kupfer schlägt sich metallisch auf dem Blei nieder.

Man kann zwar zur Darstellung des essigsauren Bleioxyds die Essigsäure anwenden, ohne dafs dieselbe vorher mit saurem chromsaurem Kali destillirt worden war; allein die erhaltene Lösung von essigsaurem Bleioxyd wird bei dem Abdampfen gelb, und mufs durch Thierkohle entfärbt werden.

---

*) Um den Grad der Concentration zu bestimmen, bedient man sich eigens hierzu construirter Aräometer, da die gewöhnlichen für eine Flüssigkeit von so hohem spec. Gewicht nicht zu gebrauchen sind.

Bei meinen ersten Versuchen der Darstellung von reinem essigsaurem Bleioxyd gebrauchte ich die unreine Essigsäure, wie man sie aus essigsaurem Kalk erhält, der ohne Zusatz von Salzsäure abgedampft, und nicht stark ausgetrocknet worden war. Es war mir aber lange Zeit, ungeachtet vieler Versuche, nicht möglich, das essigsaure Bleioxyd farblos und schön krystallisirt zu erhalten, weil die flüchtigen, in der Essigsäure enthaltenen Substanzen in ihrer Verbindung mit Bleioxyd die Krystallisation des essigsauren Bleioxyds hindern. Selbst aus Lösungen, die durch Thierkohle ganz entfärbt worden waren, krystallisirte derselbe nur in warzenförmigen Massen. Nur aus ganz concentrirten Lösungen wird derselbe auf folgende Art schön krystallisirt erhalten : Man dampft die durch Thierkohle entfärbte Lösung so stark ein, dafs nach dem Erkalten und Krystallisiren nur wenig Mutterlauge zwischen den Krystallen bleibt, und bringt alsdann die Krystallisirgefäfse in ein warmes Local. Die Mutterlauge, die besonders die Bleisalze jener flüchtigen Substanzen enthält, verdunstet nun nach und nach; vermöge der Capillarität zieht sich die den Krystallen anhängende Mutterlauge fortwährend in die Höhe, und verdunstet an der Oberfläche. Nach einigen Tagen hat sich an der Oberfläche eine pflasterähnliche Masse von geringer Dicke gebildet, die sich nach dem vollständigen Trocknen sehr leicht von der darunter befindlichen krystallinischen Masse des weifsen Bleizuckers trennen läfst.

Ueber die Darstellung von Essigsäure aus Branntweinessig;

von *Demselben.*

Die im Handel vorkommende Essigsäure, sogenannter Radicalessig, wird in einigen Fabriken, wie ich vermuthe, durch

Destillation von essigsaurem Kalk mit Salzsäure erhalten. Proben von Essigsäure, die ich Gelegenheit hatte zu untersuchen, zeigten nämlich durchgehends einen kleinen Gehalt an Salzsäure. In der That läfst sich die Essigsäure, wie ich durch einige Versuche gefunden habe, sehr leicht und sehr rein durch Destillation von essigsaurem Kalk mit Salzsäure erhalten. Man verfährt auf folgende Weise:

Starker Branntweinessig, am besten sogenannter Spritessig von 12 bis 15 pC. wasserfreier Essigsäure, — einem Gehalt, von dem man den Essig in einigen Fabriken durch ein noch wenig bekanntes Verfahren erhält, — wird mit Kalk gesättigt, die trübe und gefärbte Lösung durch ein leinenes Tuch geseiht und in einem eisernen Kessel zur Trockne verdampft. Der trockne essigsaure Kalk ist, obgleich die Lösung durch die organischen Substanzen, welche der Branntweinessig enthält, gefärbt ist, doch vollkommen weifs, weil die färbenden Stoffe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft gröfstentheils zerstört werden.

Zur Zersetzung des essigsauren Kalks wendet man käufliche Salzsäure an.

100 Thle. trockner reiner essigsaurer Kalk erfordern der Theorie nach ungefähr 140 Thle. käufliche Salzsäure von 20° Baumé, oder 1,16 spec. Gewicht. Bei Anwendung dieses Verhältnisses wird aber die destillirte Essigsäure ziemlich salzsäurehaltig. Nimmt man aber weniger Salzsäure, nur 130 Thle. auf 100 Thle. ganz trocknen essigsauren Kalk, so giebt die erhaltene Essigsäure mit salpetersaurem Silberoxyd nur eine Trübung. Selbst wenn man noch weniger Salzsäure nimmt, so wird doch die Essigsäure nicht ganz frei von Salzsäure, weil das Chlorcalcium stets in geringer Menge durch die Essigsäure zersetzt wird. Da aber der durch Sättigen von Branntweinessig mit Kalk dargestellte essigsaure Kalk nicht chemisch rein ist, so darf

man hier nur 110 bis 120 Thle. Salzsäure zur Zersetzung desselben anwenden.

Die Zersetzung des essigsauren Kalks durch Salzsäure geht sehr leicht. Der essigsaure Kalk löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Salzsäure auf; man hat nun eine Auflösung von Chlorcalcium in Essigsäure, verdünnt durch das Wasser der Salzsäure. Aus dieser Lösung destillirt die Essigsäure sehr leicht bei einer Temperatur von 110 bis 120° C. über. Die erhaltene Essigsäure ist, wenngleich in dem zur Destillation verwandten essigsauren Kalk noch organische Substanzen, von dem bei der Essigbereitung zugesetzten Bier herrührend, enthalten sind, doch vollkommen frei von brenzlichen Producten, wenn nicht zuletzt das in der Retorte zurückbleibende Chlorcalcium zu stark erhitzt wurde. Die Destillation erfolgt hier nämlich aus einer ganz flüssigen Masse, und diese verhindert vermöge ihres specifischen Gewichts das Absetzen und Festbrennen von organischen Substanzen am Boden der Retorte.

Das Gewicht der erhaltenen Essigsäure beträgt etwas mehr, als das der verwendeten Salzsäure. Die Essigsäure hat 1,06 spec. Gewicht, und enthält über 40 pC. wasserfreie Essigsäure.

Die ganz geringe Menge Salzsäure, die sich in der auf die angegebene Art dargestellten Essigsäure findet, schadet in den wenigsten Fällen ihrer Anwendung. Die Essigsäure läfst sich aber auch leicht ganz rein erhalten, wenn man derselben eine kleine Menge kohlensaures Natron zusetzt, und dieselbe nochmals destillirt. Die kleine Menge Salzsäure bleibt als Kochsalz in der Retorte zurück.

Beringer bemerkt in diesen Annalen Bd. LXXIV, S. 346, dafs die Essigsäure meistens durch Zersetzen des essigsauren Kalks mit Schwefelsäure gewonnen werde. Die nach dieser Angabe dargestellte Essigsäure fand ich aber stets stark mit schwefliger Säure und brenzlichen Producten verunreinigt; selbst

wenn der zur Darstellung von essigsaurem Kalk benutzte Essig vorher destillirt worden war.

Verhalten des Acetons zu Aetzkalk;
von *Demselben.*

Nach Löwig wird das Aceton von fein geriebenem Aetzkali sehr heftig angegriffen, und dasselbe gröfstentheils in eine ölartige Flüssigkeit, das Xylitöl, umgewandelt, welches sich auch bei der Einwirkung von Kali auf Xylit (β Aceton) bildet, und dessen Siedepunkt über 200° C. liegt.

Das Xylitöl entsteht durch das Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff, im Verhältnifs wie im Wasser, aus dem Aceton und dem Xylit.

2 At. Aceton geben 1 At. Xylitöl und 3 At. Wasser

$$C_{12}\,H_{12}\,O_4 \quad = \quad C_{12}\,H_9\,O \quad + \quad H_3\,O_3.$$

Eine ähnliche Zersetzung bewirkt auch der Kalk. Bringt man Aceton mit feingeriebenem Kalk zusammen, so zeigt sich sogleich keine Einwirkung dieser Körper auf einander; im Verlauf von einigen Wochen verschwindet aber nach und nach das Aceton, indem es sich mit dem Kalk zu einer festen Masse verbindet, die bei dem Erhitzen im Wasserbade nur sehr wenig Aceton abgiebt. Auf Zusatz von Wasser löscht sich der Kalk, und es läfst sich nun noch eine kleine Menge Aceton abdestilliren. Bei fortgesetzter Destillation über freiem Feuer geht mit dem Wasser ein schwach gelblich gefärbtes Oel über. Aus der zurückbleibenden Kalkmasse kann durch Sättigen mit Salzsäure eine kleine Menge gefärbten Harzes abgeschieden werden.

Der ölartige Körper beginnt bei etwas über 100° C. zu kochen; der Siedepunkt steigt aber sehr rasch auf 200° C., und es destillirt der gröfste Theil der Substanz zwischen 200 und 220° C. über.

Der Xylit (β Aceton) verhält sich gegen Kalk auf die gleiche Weise. Die Zersetzung tritt selbst auch dann noch ein, wenn das Aceton oder der Xylit mit Holzgeist vermischt sind. In gelinder Wärme erfolgt die Zersetzung schneller als bei gewöhnlicher Temperatur.

Auf dieser Zersetzung des Acetons, Xylits, durch den Kalk beruht die Reinigung des Holzgeistes. Durch wiederholte Destillation des mittelst Chlorcalcium gereinigten Holzgeistes über feingeriebenen Kalk werden nach und nach die letzten Antheile von Aceton, Xylit u. s. w. zersetzt.

Ueber Gewinnung von metallischem Blei aus dem schwefelsauren Bleioxyd;

von *Demselben*.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird in den Kattundruckereien bei der Bereitung der essigsauren Thonerde häufig in so grofser Menge als Nebenproduct erhalten, dafs die Fabrikanten nicht selten in Verlegenheit sind, wie sie irgend einen Nutzen aus demselben ziehen können.

Nach Payen soll sich dasselbe durch Zusammenreiben mit einer Lösung von kohlensaurem Natron sehr leicht in kohlensaures Bleioxyd umändern und dadurch gut verwerthen lassen. Diese Zersetzung läfst sich jedoch nur mit dem ganz reinen schwefelsauren Bleioxyd vornehmen; meistens aber wird das schwefelsaure Bleioxyd, besonders bei dem Gebrauch von braunem Bleizucker, so mit Farbstoffen und harzigen Substanzen verunreinigt erhalten, dafs es sich zur Bereitung von reinem Bleiweifs nicht eignet.

Berthier schlug schon früher vor, dasselbe mit Kohle zu reduciren. Diese Reduction läfst sich auch, wenngleich sie im Kleinen in einem Tiegel nicht gut gelingt, indem man hier meistens Halb-Schwefelblei erhält, sehr gut in einem Flammofen bewirken, und zwar ohne irgend einen Zusatz von Kalk. Die Reduction des schwefelsauren Bleioxyds mit Kohle ist nicht schwieriger, als das Ausbringen von Blei aus dem Bleiglanz. Ein hiesiger Fabrikant hat auf meinen Vorschlag während mehreren Jahren bei 1000 Centner schwefelsaures Bleioxyd auf diese Art reducirt.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird an hiesigem Orte in einem Flammofen, wie er auf den Bleihütten von Holzappel in Nassau üblich ist, mit zerkleinerter Holzkohle *) erhitzt, die Masse, wenn sie im Glühen ist, mit eisernen Stangen tüchtig bearbeitet, und im Uebrigen verfahren wie bei dem Rösten und Schmelzen des Bleiglanzes. Man erhält hierdurch den gröfsten Theil von dem im schwefelsauren Bleioxyd enthaltenen Blei ganz chemisch rein. Die bleihaltigen Schlacken geben, wenn dieselben in einem Krummofen mit Frischschlacken niedergeschmolzen werden, noch Blei, aber minder rein. Im Ganzen werden aus einem Centner schwefelsauren Bleioxyds ungefähr 60 Pfund metallisches Blei gewonnen.

Da man nun mehrere Centner schwefelsaures Bleioxyd auf einmal in Arbeit nehmen kann, so sind die Unkosten für das Ausbringen von Blei aus dem schwefelsauren Bleioxyd nicht bedeutend.

---

*) Man kann hierzu sehr gut den Abfall bei der Holzverkohlung, das Kohlenklein, welches man sich leicht zu einem billigen Preis verschaffen kann, anwenden.

Einige Bemerkungen über die Atomgewichte der einfachen Körper;

von *O. L. Erdmann* *).

Die von Marchand und mir gemachten Versuche zur genaueren Ermittelung der Aequivalentzahlen einiger einfachen Körper führten zu Resultaten, welche, wie man weifs, von Berzelius nicht gebilligt wurden und ihm Veranlassung zu einem durchaus verwerfenden Urtheile über unsere Arbeit gaben. Indessen liefs der Umstand, dafs mehrere unserer Zahlen eine Vermuthung zu bestätigen schienen, welche Berzelius lange Jahre hindurch als eine gänzlich unbegründete bekämpft hatte, sein Urtheil in dieser Angelegenheit nicht ganz unbefangen erscheinen. Sein Referat über unsere Versuche im Lehrbuche Bd. III, so wie im Jahresberichte Bd. XXV, war nicht getreu, ja oft im entschiedensten Widerspruche mit unseren Angaben, und mehr als einmal wurden uns Fehler zum Vorwurfe gemacht, die wir gar nicht begangen, sogar Aeufserungen in den Mund gelegt, die wir nie gethan hatten.

Es war eine schwere und unerfreuliche Aufgabe, dem Manne gegenüber, welchen wir als Menschen, wie als Meister und Lehrer in der Wissenschaft hoch verehrten, als er am Abende seines Lebens zu ermatten begonnen hatte, die Vertheidigung einer ihm mifsfälligen Arbeit zu übernehmen. Wir haben es gethan, wie ich glaube, mit aller der Rücksicht, welche dem gröfsten Chemiker unserer Zeit gebührte, in einer „Rechtfertigung" (Journ. f. prakt. Chem. XXXVII, 66) und ich freue mich zu wissen, dafs die Art unserer Vertheidigung ihm mindestens ein Beweis der Achtbarkeit unseres Strebens und unserer Verehrung seiner unsterblichen Verdienste gewesen ist.

*) Aus d. Journ. f. prakt. Chemie LV, 193 vom Verf. mitgetheilt.

Ihm gegenüber war damit unser Zweck erreicht und für den unbefangen Prüfenden und Vergleichenden glaubten wir in unserer Rechtfertigung die Beweise für den Vorzug unserer Zahlen vor den von Berzelius gewählten niedergelegt zu haben.

Als Antwort auf dieselbe erschien im letzten, dem 27. Bande des Jahresberichtes, folgende Stelle: „An der im dritten Theile der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuches der Chemie gemachten Atomgewichtsbestimmungen, worin ich von den Angaben Erdmann's und Marchand's abgewichen bin, haben diese Chemiker Erinnerungen gemacht, zur Vertheidigung der von ihnen bestimmten Zahlen. Ich habe, mit aller Achtung für die rühmlichen Bemühungen dieser Chemiker, in dem Lehrbuche die Gründe, welche mich veranlafst haben, von ihren aus dem Multipel-Verhältnifs in den meisten Fällen abgeleiteten Zahlen *) abzuweichen und ich glaube da auch hinreichende Gründe für die von mir angenommenen Bestimmungen angeführt zu haben."

Auf eine solche Ablehnung, die von uns vorgebrachten Gründe auch nur in Erwägung zu ziehen, liefs sich füglich nichts erwiedern und die unerfreuliche Discussion war beendigt.

In den Jahren, welche seitdem vergangen sind, ist der oft von uns ausgesprochene Wunsch, dafs unsere Zahlen der Prüfung durch neue Versuche möchten unterworfen werden, mehrfach in Erfüllung gegangen. Ausgezeichnete Chemiker haben unsere Zahlen durch neue Versuche geprüft und bestätigt, namentlich Millon und Svanberg die des Quecksilbers, Svanberg und Struve in gewisser Beziehung die des Schwefels, Maumené die des Eisens.

---

*) Der Sinn ist wohl: „Dem Multipel-Verhältnifs nahe kommenden." Zu der Meinung, dafs unsere Zahlen von dem Multipel-Verhältnifs und nicht aus den Versuchen abgeleitet wären, konnte unsere Abhandlung keinen Grund geben. Die Zahl, welche wir für das Kupfer erhielten, näherte sich übrigens keinem Multiplum des Wasserstoffs.

Die Veranlassung zu den vorstehenden Bemerkungen erhielt ich durch die *Atomgewichts-Tabellen zur Berechnung der bei analytisch-chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate von R. Weber (zugleich als Nachtrag zu dem Handbuche der analytischen Chemie von H. Rose), Braunschweig, bei Vieweg & Sohn 1852.*

Die Einleitung spricht sich über die von dem Verf. als die richtigsten gewählten Zahlen folgendermafsen aus: „Die in den Tafeln enthaltenen Zahlen sind zum gröfsten Theil aus den Atomgewichten der einfachen Körper berechnet, welche Berzelius angenommen und welche er gröfstentheils aus Versuchen hergeleitet hat, die von ihm selbst angestellt worden sind. In neuerer Zeit sind von einigen Chemikern die Atomgewichte mehrerer einfachen Körper auf's Neue bestimmt worden, und die Zahlen, welche sie aus ihren Untersuchungen hergeleitet haben, weichen von denen, welche Berzelius angenommen, mehr oder weniger ab. Die Atomgewichte mehrerer Körper werden jetzt von Vielen in ganzen Zahlen als gerade Multipla des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs angenommen, indem sie in den Fällen, wo die Atomgewichtsbestimmung eine Zahl lieferte, deren Bruchtheil nur sehr wenig von der zunächst liegenden ganzen Zahl entfernt war, diese für das Atomgewicht des Körpers nahmen. Berzelius hat hierüber, so wie über mehrere der neueren Atomgewichtsbestimmungen seine Ansichten ausgesprochen (Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. Bd. III, S. 1181 bis 1231) und die Gründe entwickelt, warum er zur Annahme dieser Zahlen nicht geneigt gewesen ist. Es sind aus diesem Grunde einige der Atomgewichte, welche Pelouze in neuerer Zeit bestimmt hat, gegen welche Berzelius Einwendungen erhoben, und deren Wiederholung Pelouze versprochen, bis jetzt aber nicht zur Ausführung gebracht hat, in die nachstehenden Tabellen nicht aufgenommen worden."

Die von Marchand und mir bestimmten Zahlen sind durch vollständiges Ignoriren gerichtet. Hierüber ist mir brieflich der Aufschlufs zu Theil geworden, der Grund sey, *dafs Berzelius in seinem letzten Jahresberichte* [Bd. 27, S. 22 der deutschen Uebersetzung *)], *gegen dieselben protestirt und dafs wir, Marchand und ich, gegen diesen Protest keine Einwendungen erhoben haben. Man habe, wenn Berzelius die Verbesserung eines Atomgewichts durch einen Andern angenommen, die neue Zahl in die Tabellen aufgenommen, wenn er aber gegen die Verbesserung protestirte, habe man seine Autorität geachtet.*

Es ist gewifs bequemer, einer grofsen Autorität unbedingt zu folgen, als die Gründe zu prüfen, auf welchen ihre Aussprüche beruhen.

Aber ich glaube, dafs wir zu dem Anspruche berechtigt waren, wenigstens gehört zu werden, wo es galt, die Zahlen für ein Werk zu wählen, das mit dem vollsten Rechte als Codex der analytischen Chemie in Deutschland gilt. Gegen das dabei angewendete Verfahren mufs ich mich auf das Entschiedenste erklären. Es vernichtet die Freiheit der Wissenschaft, in welcher nicht Autoritäten, sondern Gründe entscheiden müssen.

Was hätten wohl Marchand und ich auf jene sogenannte Protestation, die keine Gründe enthielt, vielmehr nur den Sinn hatte: „ich will nicht von meiner ausgesprochenen Meinung abgehen", was hätten wir auf dieselbe erwiedern können, ohne fürchten zu müssen, die Pietät gegen Berzelius zu verletzen? Wir konnten nichts darauf antworten, weil es in der Wissenschaft nur auf Gründe, nicht auf Decrete Antworten giebt. Die Sache sprach für sich selbst. Wer sich die Mühe nehmen will, die Grundlagen, auf welchen unsere Zahlen ruhen, wäre es auch nur in der oben angeführten Rechtfertigung, mit dem zu vergleichen, was Berzelius gegen dieselben angeführt hat, der

*) Die Stelle, welche oben wörtlich mitgetheilt worden ist.

möchte wohl zu der Ueberzeugung kommen, dafs man die Verehrung einer grofsen Autorität bis zur Blindheit gegen ihre Schwächen treiben mufs, um die letzte Arbeit des Meisters mit seinen frühern Arbeiten über denselben Gegenstand auf gleiche Linie zu stellen.

Uebrigens hat es der Verf. der Tabelle glücklicherweise mit seinem Principe nicht genau genommen. Vergleichen wir die Tabelle von Berzelius (Lehrb. III), an welche man sich nach einer ausdrücklichen Bemerkung S. 1236 mehr noch als an die bisweilen abweichenden Zahlen des Textes zu halten hat, so finden wir in den Weber'schen Tabellen doch mehrere Zahlen aufgenommen, gegen welche Berzelius protestirt hat, z. B.:

	Weber		Berzelius
Kohlenstoff	75,000	Dumas	75,12
Wasserstoff	12,500	—	12,48
Arsenik	937,500	Pelouze	938,8.

Und gerade diese sind Multipla nach ganzen Zahlen!

In Betreff einer Zahl der Tabellen mufs ich an eine früher schon gegen dieselbe eingelegte Verwahrung erinnern. Die Zahl des Quecksilbers ist unter Berzelius's Namen zu 1251,290 aufgeführt. Diese Zahl ist aus unseren Versuchen durch eine unrichtige Berechnung abgeleitet. In Betreff dieser Zahl haben wir (Journ. f. prakt. Chemie XXXVII, 72) bereits erklärt: „Gegen die Annahme der von Berzelius aus unseren Angaben berechneten Zahl müssen wir uns entschieden verwahren. Aus unseren Versuchen wird der Unbefangene schwerlich etwas anderes schliefsen können, als dafs sie zu hoch seyn mufs.“ Ich wiederhole diese Verwahrung, bitte aber zugleich diejenigen, welche es der Mühe werth halten, unsere Versuche zu berücksichtigen, nicht in dem ungenauen Referate *) von Berzelius, sondern

*) Im Lehrbuche lautet dasselbe anders als im Jahresberichte, in beiden aber enthält es unrichtige Angaben.

in der Originalabhandlung, unsere Versuche und die Art ihrer Berechnung nachzulesen.

Im Uebrigen mufs ich, durch Herrn Dr. Weber's Verfahren dazu veranlafst, ausdrücklich erklären, dafs aus unserem Schweigen auf die letzte Ablehnung von Berzelius durchaus nicht geschlossen werden darf, als hätten wir, Marchand und ich, später Veranlassung gefunden, die Resultate unserer Atomgewichtsbestimmungen für unrichtig zu halten.

Ich bin es dem Andenken meines verewigten Freundes schuldig, es auszusprechen, dafs wohl selten so viele Mühe und Anstrengung ähnlichen Versuchen mag zugewendet worden seyn, dafs wohl selten scheinbar so einfachen Bestimmungen so bedeutende Opfer jeder Art gebracht worden sind, als unseren Versuchen zur Bestimmung einiger Aequivalente.

Wir waren es uns bei dieser Arbeit vollkommen bewufst, dafs man berechtigt sey, einen ganz anderen Maafsstab an dieselbe zu legen, als an die Bestimmungen aus früherer Zeit, die wir zu berichtigen suchten. Ein Muster für die Art, wie dergleichen Versuche auszuführen seyen, war uns in der Meisterarbeit von Dumas und Stas über das Aequivalent des Kohlenstoffs gegeben. Die prüfende Wiederholung der Versuche von Dumas und Stas war der Beginn unserer Arbeit. Sie wurde aus keiner anderen Absicht übernommen als aus der, ein eigenes Urtheil über das wahrscheinlichste Atomgewicht des Kohlenstoffs, und über die Sicherheit der angewendeten Methoden zu erlangen. Durch Vergleichung der gemachten Erfahrungen mit den Grundlagen, aus welchen die bei Weitem gröfste Mehrzahl der damals allgemein angenommenen Aequivalentzahlen berechnet ist, mufsten wir zur Ueberzeugung von der Nothwendigkeit einer gründlichen Revision aller Atomgewichte der einfachen Körper gelangen. Wir haben dazu einen kleinen Beitrag geliefert; die ganze Arbeit auszuführen, kann nicht eines oder zweier Menschen Arbeit seyn!

Mit vollstem Rechte rühmt man, dafs die Bestimmung der Mehrzahl der Atomgewichte eine Frucht von Berzelius's grofsartiger Thätigkeit gewesen sey. Aber eben weil er fast *allein* hat ausführen müssen, was *ein* Mann, und selbst ein Berzelius, auch unter den günstigsten Verhältnissen, nicht in der Weise ausführen konnte, wie wir jetzt fordern müssen, dafs es ausgeführt werde, eben darum ist es eine Nothwendigkeit, dafs recht Viele an den Ausbau des Gebäudes gehen, dessen Grundpfeiler Berzelius aufgerichtet hat. Es heifst den Fortbau hindern, wenn man das von ihm Geleistete für unverbesserlich und unantastbar erklärt.

Statt Anerkennung der Selbstverläugnung, welche die Theilnahme an einer solchen Arbeit fordert, haben wir mehrfach, selbst von hervorragenden Männern, die unglaublichste Geringschätzung unserer Arbeit erfahren, und vernehmen müssen, dafs die Revision einer von Berzelius ausgeführten Arbeit durch uns eine Anmaafsung sey u. dergl.

Nur einen Theil unserer gemeinschaftlichen Arbeiten haben wir veröffentlicht, welcher uns dazu reif und einigermaafsen abgeschlossen erschien. Viele Versuche über andere Elemente haben wir zurückgelegt, indem es uns noch nicht gelungen war, hinreichende Uebereinstimmung zu erhalten. Schwerlich werde ich allein, nach dem Verluste meines lieben Freundes und Arbeitsgefährten, die begonnene Arbeit wieder aufnehmen. Um desto weniger kann ich den vollendeten und nur nach reiflichster Prüfung veröffentlichten Theil der undankbaren Arbeit durch Ignoriren abthun lassen. Marchand und ich haben mehr als einmal erklärt, wie fern uns die Anmaafsung liege, die gesuchten Zahlen unabänderlich festgestellt zu haben. Wir forderten zu ihrer Prüfung auf und ich darf wohl jetzt mit um so gröfserem Rechte fordern, dafs man unseren Arbeiten einige Berücksichtigung schenke, nachdem mehrere unserer Zahlen bereits von achtbarster Seite Bestätigung gefunden haben. Ein Verwerfen

unserer Resultate ohne Prüfung aber, mufs ich für ein eben so ungerechtfertigtes als verletzendes Verfahren erklären, selbst auf die Gefahr hin, dafs diese Erklärung nicht Herrn Weber allein treffen sollte.

Ich bringe bei dieser Gelegenheit nochmals einen Gegenstand zur Sprache, über welchen ich mich, gemeinschaftlich mit Marchand, bereits einmal bei Gelegenheit des Aequivalentes des Eisens (Journ. f. prakt. Chemie XXXIII, 5) ausgesprochen habe, ich meine das geradezu Sinnlose und darum Verwerfliche der Decimalenreihen, welche man hier und da, nach einem alten Herkommen, den Atomzahlen anzuhängen pflegt. „Die Zahl, welche das Atomgewicht ausdrückt, mufs zugleich die Gränzen bezeichnen, innerhalb welcher die Versuche noch Sicherheit gewähren. Diese Gränze durch eine Reihe von Decimalen zu überschreiten, ist offenbar Willkühr und eine nachtheilige Willkühr, insofern sie über die erreichte und überhaupt erreichbare Genauigkeit eine irrige Vorstellung herbeizuführen geeignet ist." So ungefähr haben wir uns a. a. O. geäufsert und Beweise angeführt, welche das gerügte Verfahren in seiner ganzen Unhaltbarkeit erscheinen liefsen. Das Atomgewicht des Eisens war bis dahin (nach Versuchen, die Berzelius 1809 mit Claviersaitendraht angestellt hatte) zu 339,205 angenommen worden. Nach unseren Versuchen ist die wahrscheinliche Zahl 350. Diese Zahl fand sogleich soweit Bestätigung, dafs nur etwa um eine halbe Einheit Zweifel übrig blieben. Die einzelnen Versuche schwankten aber noch um eine ganze Einheit und mindestens zehntausend der Gröfsen, wie sie uns die letzte Stelle der mit drei Decimalen verzierten Atomgewichte vorführt, gingen auf den unzweifelhaft aufgefundenen Fehler. Diese Bemerkungen haben nicht für alle Chemiker Beweiskraft gehabt. Hrn. Weber's Tabellen geben uns heute noch die Aequivalente bis mit der dritten Decimale. Das Eisen hat die Zahl 350,527 *).

*) Die etwas abentheuerliche Geschichte dieser Zahl beliebe man in dem Journ. f. prakt. Chemie XXXVII, 74 nachzulesen.

Unsere Vorbilder in Bezug auf Quantitätsbestimmungen müssen wir in den Verfahrungsweisen der Physiker und Astronomen suchen; diese pflegen bei Aufstellung ihrer Zahlen nie die oben angeführte Regel zu verletzen, der zufolge die als Resultat hingestellte Zahl nicht blos *vorn*, sondern wo möglich auch *hinten*, wo nicht *genau*, doch wenigstens *wahrscheinlich* seyn mufs. Ein drückendes Gefühl mufs jeden ehrlichen Chemiker überkommen, wenn er einem Kenner jener Wissenschaften gegenüber, in welchen der Calcul eine so ausgedehnte Anwendung findet und in welchen man nie mit Zahlen spielt, die decimalengeschmückten Atomgewichte und die mit deren Hülfe bis auf die dritte, ja vierte Decimale ausgerechneten Analysen rechtfertigen soll. Die Versuche schwanken um halbe Procente und mehr, und im berechneten mittleren Resultate figuriren Tausendtheile von Procenten!

Wir haben der ungerechten Vorwürfe, welche unseren Methoden gemacht werden, genug abzulehnen; hüten wir uns desto mehr, dafs uns nicht gerechte treffen und unsere Zahlen verdächtig erscheinen lassen.

Einer der ersteren, welcher uns in Betreff der Methoden zur Bestimmung der Aequivalente gemacht worden ist, mag hier beiläufig Erledigung finden. Die Aequivalentzahlen der Elemente sind in den meisten Fällen aus einer einzigen Verbindung des Elementes, z. B. aus seiner Verbindung mit dem Sauerstoffe, abgeleitet. Man hat diefs getadelt und verlangt, dafs wir, so wie der Astronom seine Winkelmessung an verschiedenen Theilen des Gradbogens repetirt und aus den verschiedenen Beobachtungsreihen erst das Mittel nimmt, ein ähnliches Verfahren einschlagen und bei der Bestimmung der Aequivalente desselben Körper erst mit dem Elemente A, dann mit B, C u. s. w. verbinden, jede Verbindung analysiren, aus jeder Analyse das Aequivalent bestimmen und aus dem Mittel aller Beobachtungsreihen das wahrscheinliche Aequivalent berechnen möchten. So richtig das empfohlene Princip ist, so wenig können wir davon, wie

jeder erfahrene Chemiker weifs, Gebrauch machen, da leider die meisten Körper nur sehr wenige Verbindungen eingehen, welche die zwei Erfordernisse vereinigen, dafs sie in unveränderlicher Zusammensetzung und vollkommen rein darstellbar sind und zugleich nach sicheren und einfachen Methoden analysirt werden können. Wir sind nur selten im Stande, die auf dem einen Wege, z. B. Reduction eines Metalloxydes durch Wasserstoff, erhaltene Aequivalentzahl eines einfachen Körpers durch eine andere Methode von gleicher Genauigkeit zu controliren. Wer möchte das Aequivalent des Kohlenstoffes, wie man es durch Verbrennung gefunden hat, etwa durch die Analyse des Chlorkohlenstoffes, d. h. das Resultat einer Untersuchung nach einer genauen Methode durch das einer ungenauern Methode controliren wollen? Wir sind hier in dem Falle eines messenden Astronomen, dessen Kreis nur in *einem* Quadranten hinlänglich fein für genaue Messung getheilt ist. In diesem Falle würde das Ausdehnen des Verfahrens der Repetition auch auf die minder fein getheilten Quadranten statt die Genauigkeit zu erhöhen, nichts bewirken als die Verminderung der Genauigkeit der mit dem bessern Theile des Instrumentes erhaltenen genauen Beobachtung durch Vermischung derselben mit minder genauen. Für den Chemiker ist es in der Regel die schwierigste Aufgabe, die Methode und die Verbindung richtig zu wählen, welche Aussicht auf das günstigste Resultat bei der Bestimmung der Aequivalente der einfachen Körper giebt.

Ein anderer Vorwurf aber trifft viele Chemiker mit Recht. Man fragt im Allgemeinen zu wenig nach den Grundlagen für die einmal angenommenen Zahlen. Ein grofser Theil der Berzelius'schen Aequivalentzahlen ist aus Versuchen abgeleitet, die einer sehr frühen Zeit angehören und auf die man, wenn sie heute angestellt würden, gewifs keine Aequivalentzahlen gründen würde. Jene Versuche waren weit genauer, als die noch früher angestellten, und die aus ihnen berechneten Zahlen

sind noch heute hinreichend genau für viele Zwecke. Es giebt aber Fragen der Wissenschaft, für deren Entscheidung sie nicht hinreichend genau sind. Dreifsig, ja vierzig Jahre sind seit der Aufstellung eines Theiles jener Zahlen verflossen. Die analytischen Methoden sind während dieser Zeit vielfach verbessert worden, und dennoch beruhigt man sich damit, die alten Zahlen müfsten ja wohl richtig seyn, weil Berzelius sie bestimmt hat!

Ich habe sogar die Aeufserung gehört, die Berzelius'schen Zahlen müfsten richtig seyn, da ja alle Analysen zu ihrer Bestätigung dienten. Um welche Differenzen es sich bei der Frage handelt, scheinen sich demnach nicht alle Chemiker klar gemacht zu haben.

Ich will einige Beispiele anführen und komme damit auf den Grad der wirklich erreichbaren und der nach dem Ansehen der in den neuesten Tabellen aufgeführten Aequivalentzahlen *scheinbar* erreichten Genauigkeit zurück. Das Nickel hat in den Weber'schen Tabellen die Zahl 369,330. Diese Zahl gründet sich auf *einen* vor langer Zeit von Rothoff (nicht von Berzelius) angestellten Versuch, wobei Nickeloxyd in Salzsäure gelöst, zur Trockne abgedampft und aus dem erhaltenen Chlorüre das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Gegen die angewandte Methode lassen sich sehr gegründete Einwendungen machen.

Marchand und ich haben vor 7 Jahren einige Versuche über das Aequivalent des Nickels angestellt. Wir reducirten Nickeloxyd, auf verschiedene Weise dargestellt, das wir für sehr rein halten durften, durch Wassertoffgas. Aller angewandten Vorsichtsmaafsregeln ungeachtet (Anwendung gröfserer Mengen, Wägung in luftleeren Apparaten u. s. w.) erhielten wir keine hinreichend übereinstimmenden Resultate. Die aus den einzelnen Versuchen abgeleiteten Aequivalente schwankten zwischen 365,9 und 367,2 (29,1—29,3, H = 1 gesetzt). Da ich weifs, mit welcher Sorgfalt diese Versuche ausgeführt worden

sind, und überdiefs Ursache habe, den Versuch, welcher die kleinste Zahl gab, für den besten zu halten, so bin ich sehr geneigt zu glauben, ohne es indefs mit Bestimmtheit behaupten zu wollen, dafs die Zahl des Nickels etwas kleiner ist, als sie jetzt angenommen wird. Jedenfalls aber möchten die angeführten drei Versuche dem einen von Rothoff gegenübergestellt, doch wohl hinreichend beweisen, dafs das Anhängen von drei Decimalen an eine Zahl, die noch um mehrere Ganze schwankt, keinen Sinn hat.

Für das Selen fand Berzelius das Aequivalent 495,3. Aus Sacc's späteren Versuchen ergeben sich Zahlen zwischen 490,4 und 491,5. Eine Versuchsreihe, die Marchand und ich vor 3 Jahren in Folge dieser Differenz ausführten und wobei wir ein mit der gröfsten Sorgfalt dargestelltes, wiederholt sublimirtes und schön krystallisirtes Selenquecksilber nach der von uns beim Zinnober angewandten, die gröfste Genauigkeit gebenden Methode analysirten, ergab uns im Selenquecksilber 71,726—71,731—71,741 pC. Quecksilber. Hieraus folgt für das Aequivalent des Selens die Mittelzahl 492,5 (39,3, H = 1 gesetzt), eine Zahl, welche sich zwischen die von Berzelius und Sacc erhaltenen stellt. Ich will nicht behaupten, dafs unsere Zahl genauer sey, als eine der beiden anderen. Dazu sind unsere Versuche nicht zahlreich genug, aber ich glaube, dafs sie eben so viel Anspruch haben, für Annäherungen an die richtige Zahl gehalten zu werden, als die übrigen angeführten. Die Zusammenstellung der Zahlen, welche aus drei von verschiedenen Beobachtern ausgeführten Versuchsreihen erhalten worden sind: 490,3 (Sacc's eigne Berechnung), 492,5 (E. u. M.), 495,3 (Berzelius), welche im Mittel 492,7 geben, soll zunächst nur die Zahlenverschwendung in den Tabellen in's richtige Licht stellen, wo das Selen mit der Zahl 495,285 erscheint.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen. So nothwendig die höchste erreichbare Genauigkeit des Versuchs und seiner

Berechnung, so verwerflich ist der falsche Schein einer Genauigkeit, die wir bis jetzt nicht erreicht haben und noch nicht erreichen können.

Ueber die Constitution der Citronensäure;

von *L. Pebal*,

Assistenten am chemischen Laboratorium des Joanneums zu Graz.

I.

Der gegenwärtigen Arbeit, als dem Anfange einer gröfseren Versuchsreihe, liegt die Absicht zu Grunde, neben Erweiterung unserer Kenntnisse über die Constitution mehrbasischer Säuren im Allgemeinen, den Zusammenhang gewisser, schon durch ihr gemeinschaftliches Vorkommen als Glieder einer natürlichen Familie characterisirter, Säuren aufzufinden.

In der durch massenhaftes Auftreten so wichtigen sogenannten Weinsäuregruppe schien die Citronensäure, durch Atomenzahl sowohl, wie durch eine grofse Menge bereits studirter Zersetzungsproducte als Verbindung höherer Ordnung characterisirt, der Untersuchung als tauglicher Ausgangspunkt zu dienen.

Die Literatur der Citronensäure bietet eine eben nicht sehr leicht zu überschauende Summe von Thatsachen und theoretischen Ansichten; ich glaubte daher eine kurze Schilderung derselben passend vorauszuschicken.

Berzelius, dem die ersten gründlicheren Untersuchungen dieses Gegenstandes zu danken sind, glaubte die in neutralen Salzen an Basen gebundene Citronensäure durch die Formel $C_4 H_2 O_4$ ausdrücken zu müssen *). Diese Ansicht schien durch

---

*) Afhandlingar i Physik etc. V, 562. Kongl. Vetensk. Academiens Handling. f. 1832 und Pogg. Annal. XXVII, 281. Diese Ann. V, 129. Schreiben von Liebig an Berz. Ebendaselbst V, 134. Antw. v. Berz. Ebendas. V, 137.

einen Versuch unterstützt zu werden, wonach sich für die aus einer bei 100° gesättigten Lösung von Citronensäure beim Erkalten gewonnenen Krystalle die Formel $HO . C_4 H_2 O_4$ ergeben hätte. Während diesen durch Anwendung einer Temperatur von 100° kein Wasser entzogen werden konnte, verlor die aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung krystallisirte Säure, nach der Formel $HO . C_6 H_3 O_6 + aq.$ *) zusammengesetzt betrachtet, bei 100° ein Aequivalent Wasser, und enthielte somit nach der Entwässerung, auf das vorhin angenommene Atomgewicht der Citronensäure bezogen, $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser weniger, als die ebenfalls bei 100° getrockneten, aus heifs gesättigter Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle. Gewisse Verbindungen erhielten die einfachste Bezeichnung, wenn für die darin enthaltene wasserfreie Citronensäure theils die Formel : $C_3 H_3 O_3$ (H als Atom betrachtet), theils $C_5 H_5 O_5$ angenommen wurde. Die Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens durch die Voraussetzung mehrerer Modificationen der Citronensäure, gegründet in der Polymerie der Atomengruppe C HO, schien daher wenigstens als Anhaltspunkt dienen zu können.

Zudem beobachtete Berzelius, dafs sämmtliche nach der Formel $MO . C_4 H_2 O_4$ zusammengesetzte Salze bei höherer Temperatur $\frac{1}{3}$ Aequivalent Wasser abgaben, welches jedoch von den Salzen in Berührung mit Wasser leicht wieder aufgenommen wurde. Mit der eben erwähnten Ansicht über die Constitution der Citronensäure konnte Berzelius keine andere Erklärung dieses anomalen Verhaltens einen, als die, wonach das Drittelatom Wasser aus den Bestandtheilen der Säure gebildet, das Entstehen von Salzen wenigstens zweier verschiedenen Säuren bedinge, welche aber mit Wasser zusammengebracht die Citronensäure wieder restituirten. Liebig, durch ganz unabweisbare

*) Prout : Pogg. Ann. XII, 271.

Gründe zur Annahme mehrbasischer organischer Säuren bewogen *), brachte die Lösung dieses Räthsels, welches die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade erregt hatte.

Betrachtet man die Citronensäure als dreibasisch, so ergeben sich folgende Formen für die erwähnten Verbindungen :

$\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}\, H_5\, O_{11} + 2$ aq., aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung krystallisirt.

$\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}\, H_5\, O_{11} +$ aq., nach Berzelius aus heifs gesättigter Lösung erhalten.

$\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\} C_{12}\, H_5\, O_{11}$, die erste Verbindung bei 100° getrocknet.

In den Salzen ist das Hydratwasser ganz oder zum Theil durch Metalloxyde ersetzt.

Obschon Berzelius als entschiedener Gegner dieser Theorie sich kund gab **), brachte sich dennoch die Macht der dafür sprechenden Gründe zur Geltung, so dafs heutzutage nur wenige Chemiker an der Existenz mehrbasischer organischer Säuren zweifeln werden.

Demungeachtet konnte man sämmtliche Anomalien bei der Citronensäure nicht als aufgeklärt betrachten. Dahin gehörte das räthselhafte Verhalten der aus heifs concentrirter Lösung erhaltenen Citronensäure, welche nach Berzelius das den Gehalt der bei 100° getrockneten gewöhnlichen Säure übersteigende Wasser bei 100° nicht verlieren sollte. Schon durch Marchand ***) wurde das Bestehen einer solchen Verbindung

---

*) Dumas und Liebig : Compt. rend. V, 863. Liebig: Diese Ann. XXVI, 113.

**) Berzelius an Pelouze: Compt. rend. VI, 629. Note v. Pelouze : ebendaselbst 644. Dumas an Berzelius : ebendas. 1838, Nro. 21. Antw. v. Liebig a. d. Brief v. Berz. ebendas. Nro. 22. Liebig a. d. Präs. d. par. Acad. ebendas. Nro. 24.

***) Journ. f. pr. Ch. XXIII, 60.

sehr in Frage gestellt. Bemüht sie darzustellen erhielt Marchand unter den mehrfach erwähnten Umständen Krystalle, deren Habitus von dem der gewöhnlichen verschieden war, und die bald nach dem Entfernen aus der Mutterlauge analysirt zwar nach der Formel $HO . C_4 H_2 O_4$ zusammengesetzt zu seyn schienen, aber schon im Vacuo über Schwefelsäure, ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüfsen, 2,2 pC. Wasser verloren. Nach Vertreibung dieses Wassers, welches als anhängende Feuchtigkeit betrachtet werden mufste, waren die Krystalle entsprechend der bei 100° getrockneten gewöhnlichen Citronensäure nach der Formel $3 HO . C_{12} H_5 O_{11}$ zusammengesetzt.

Um der Nichtexistenz der Berzelius'schen Modification der Citronensäure vollends gewifs zu seyn, versuchte ich ebenfalls dieselbe darzustellen.

Eine wässerige Lösung von gewöhnlicher Citronensäure über einem Luftbade bei 100° zur Krystallhaut abgedampft, schied über Nacht Krystalle von denselben Eigenschaften aus, wie sie Marchand an den seinigen beobachtet hat. 1,1054 Grm. dieser Krystalle, welche ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüfsen mehrere Tage an der Luft gelegen hatten, verloren in Pulverform bei 100° getrocknet 0,0053 Grm. oder 0,48 pC. der angewandten Substanz an Wasser. 0,3028 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0,4178 Grm. Kohlensäure und 0,1137 Grm. Wasser. Somit in 100 Theilen :

Kohlenstoff	37,61
Wasserstoff	4,16.

Die Formel $3 HO . C_{12} H_5 O_{11}$ verlangt 37,50 pC. Kohlenstoff und 4,17 pC. Wasserstoff.

Die Beobachtung Marchand's findet also, wie zu erwarten stand, in meinem Versuche ihre volle Bestätigung. Jeder Zweifel mufs übrigens schwinden, wenn man erwägt, dafs der Versuch, durch welchen Berzelius seine Ansicht zu begründen glaubte *),

*) Pogg. Ann. XXVII, 300. Vergl. Journ. f. pr. Ch. XXIII, 66.

viel eher geeignet ist, die Richtigkeit der Beobachtung Marchand's zu beweisen.

Die Entscheidung der Frage über die Mehrbasicität der Citronensäure hing wesentlich mit dem Beweise zusammen, dafs die vollkommen von Wasser befreiten Salze wirklich noch Citronensäure enthielten, und dafs somit dieses bei vielen Salzen erst bei sehr hoher Temperatur zu entfernende Wasser nicht zur Constitution der Säure gehöre.

Berzelius strebte nun, seine Ansicht, dafs die nach Liebig wasserfreien Salze Zersetzungsproducte der Citronensäure enthielten, vorzüglich an dem neutralen citronensauren Silberoxyd zu begründen, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur die Zusammensetzung $3\ AgO\ .\ C_{12}\ H_5\ O_{11}$ erlangt *), nur unter besondern Vorsichten mit einem Aequivalente Wasser verbunden dargestellt werden kann **), und defshalb als vorzüglichster Grund gegen die Berzelius'sche Formel der Citronensäure $HO\ .\ C_4\ H_2\ O_4$ angeführt wurde.

Um Wasseraufnahme zu verhüten, zerlegte Berzelius das Silbersalz unter Weingeist mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure***). Berzelius konnte nun in der Lösung neben Citronensäure eine davon verschiedene erkennen, welche er für Aconitsäure hielt.

Ich will mich vorläufig enthalten, auf diesen Versuch Schlüsse zu bauen, und nur bemerken, wie der Umstand, dafs durch die *energische* Zerlegung eines Salzes (und eine solche mufs die mit concentrirter Salzsäure wohl genannt werden) Zersetzungsproducte der organischen Säure resultiren, noch nicht hinreichen dürfte zum Beweise, dafs diese als solche in dem Salze enthalten waren.

*) Liebig : Diese Annalen XXVI, 118.

**) Berzelius : Ebendaselbst XXXI, 26.

***) Diese Annalen XXXI, 27. Compt. rend. 1839, VIII, 352. Uebers. in Journ. f. pr. Chem. XVII, 178.

Die zur Feststellung des Atomgewichtes der Citronensäure unternommene Untersuchung ihres Aethers führte zu neuen Anomalien.

Dumas *) fand seinen Aether, dessen Darstellungsweise ich aber nirgends erwähnt gefunden habe, entsprechend der Liebig'schen Theorie, nach der Formel 3 AeO . C_{12} H_5 O_{11} zusammengesetzt.

Die Art der Bereitung sowohl, wie die Zusammensetzung und die übrigen Eigenschaften, lassen kaum einen Zweifel übrig, dafs der von Marchand **) dargestellte Aether identisch sey mit dem von Crasso ***) entdeckten Aconitsäureäther AeO . C_4 HO_3.

Bemerkenswerther ist die Constitution des von Malaguti †) und Heldt ††) auf verschiedene Weise erhaltenen Aethers, für welchen sie aus ihren Analysen die Formel AeO . C_4 H_2 O_4 ableiten konnten. Nimmt man an, dafs diese Verbindung, wie aus einem Versuche Malaguti's †††) hervorzugehen scheint, wirklich Citronensäure enthält, so bleibt nur die Wahl zwischen der Formel HO . C_4 H_2 O_4 für die Citronensäure, oder der Voraussetzung, dafs es Verbindungen zusammengesetzter Aether mit Wasser gäbe : Annahmen, von denen die erste gewifs unangemessen ist, und die letztere der Analogie entbehrt. Die Unwahrscheinlichkeit des Bestehens solcher Verbindungen der Citronensäure geht auch hervor aus der Zusammensetzung der

---

*) Compt. rend. 1839, VIII, 528.

**) Journ. f. pr. Ch. XX, 318.

***) Diese Annalen XXXIV, 59. Ich mufs bemerken, dafs die Angabe, wonach durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine weingeistige Lösung von Citronensäure keine Aetherbildung erfolge, nicht richtig ist.

†) Diese Annalen XXI, 267.

††) Ebendaselbst XLVII, 195.

†††) Ebendas. XXI, 272.

von Evre *) und in der jüngsten Zeit von Demondesir **) dargestellten Aether der Methylreihe. Die Verbindungen von Evre haben die Formeln 3 MeO . C_{12} H_5 O_{11} und 2 MeO . HO . C_{12} H_5 O_{11}. Die nebst diesen von Demondesir gewonnene Verbindung (l'acide citromonomethylique), worüber keine Analyse vorliegt, ist höchst wahrscheinlich nach der Formel MeO_2 . 2 HO . C_{12} H_5 O_{11} zusammengesetzt, und mufs demnach 2 Aequivalente Basis sättigen.

Bezüglich der inneren Constitution betrachten Dumas und Piria ***), gestützt auf einen Versuch von Gay-Lussac, welcher durch Erhitzen von Citronensäure mit Kalihydrat essigsaures und oxalsaures Kali erhielt, die Citronensäure als eine gepaarte Verbindung :

$$C_2\ O_3\ .\ C_4\ {}^{H_2}_{C_2O_3}\ O_3\ .\ C_4\ H_3\ O_3,$$

worin Wasserstoff eines Atoms Essigsäure durch das Radical der Oxalsäure ersetzt wäre. Die Dreibasicität erklären sie dadurch, dafs jede dieser Gruppen für sich ein Atom Basis zu sättigen vermöchte.

Ich glaube kaum, dafs ein so energisches Reagens, wie Kalihydrat mit Anwendung einer höheren Temperatur, sehr geeignet seyn dürfte, um die näheren Bestandtheile einer so complexen Verbindung zu ermitteln, besonders wenn man erwägt, dafs nach den Versuchen von Berzelius, Crasso u. a. sehr leicht Spaltungen in anderem Sinne erfolgen. Ebensowenig läfst sich aus den von Plantamour †) und Cahours ††) durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das Hydrat und

---

*) Compt. rend. XXI, 1441.

**) Ebendas. XXXIII, 227.

***) Annales de chim. et de phys. Juillet 1842.

†) Berzelius, Lehrbuch 5. Auflage IV, 153.

††) Ann. ch. phys. [3] XIX, 484.

gewisse Salze der Citronensäure erhaltenen Zersetzungsproducten vorläufig ein Schlufs auf die Constitution derselben ziehen, da der Zusammenhang dieser Körper mit der Citronensäure noch keineswegs aufgeklärt ist.

Nach dem Allem glaube ich, dafs es überflüssig wäre, eine Wiederaufnahme der Untersuchung weiter zu motiviren.

Herr Prof. Gottlieb hielt die Anilide als vorzüglich geeignet, über die Constitution der entsprechenden Säuren Aufklärung zu erlangen, und veranlafste mich zu den Versuchen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheile.

Anilide der Citronensäure.

Da im Beginn meiner Arbeit kein krystallisirtes Anilinsalz der Citronensäure den Versuchen als Ausgangspunkt diente, wurde geradezu krystallisirte Citronensäure gepulvert mit einem kleinen Ueberschusse *) von wasserhaltigem Anilin, wie solches unter Wasser als ölartiger Körper sich abscheidet, in einem mittelst eines Oelbades erhitzten Glaskolben längere Zeit einer Temperatur von 140 bis 150° ausgesetzt. Als bei fortgesetzter Einwirkung die Blasenbildung, welche durch Entweichen von Wasser und etwas Anilin veranlafst wurde, spärlich zu werden anfing, wurde die Operation unterbrochen, die nach dem Erkalten zu einem braunrothen Glase erstarrte Substanz mit Wasser ausgekocht, der inzwischen undurchsichtig und nach dem Trocknen zu einem blafsgelben Pulver gewordene Rückstand in concentrirtem Weingeist gelöst, und mit Thierkohle entfärbt. Der wässerige Auszug schied nach dem Verdampfen in geringer Menge eine saure krystallinische Masse aus, welche ich für die später zu beschreibende Citromonanilsäure erkannte.

---

*) Die Substanzen wurden lediglich nach dem Augenmaafse gemischt. Den Resultaten nach zu urtheilen, dürfte etwas mehr Anilin vorhanden gewesen seyn, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich gewesen wäre.

Aus der weingeistigen Lösung krystallisirten drei verschiedene Substanzen, von denen zwei die Form dünner Prismen, die dritte die Gestalt sechsseitiger Tafeln hatten. Die Prismen unterschieden sich bald dadurch, dafs die einen von ihnen unter einer Glocke über Schwefelsäure stehend undurchsichtig und matt wurden, während die andern unverändert blieben. Die gröfste Masse derselben bestand aus :

Citronanilid.

Dieses ist sehr schwer oder ganz unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist, aus dem es beim freiwilligen Verdampfen in farblosen, flachen und rechtwinklig abgestutzten Prismen krystallisirt, welche etwa die Länge von 3mm erreichen. Sie sind bisweilen sehr fein, meistens concentrisch angeordnet, längs-gestreift und besitzen Perlmutterglanz. Ihre Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew. oder concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht, erfahren sie keine sichtliche Veränderung. Man kann daher diesen Weg einschlagen, um sie von den etwa anhängenden sechsseitigen Tafeln zu befreien, welche dadurch gelöst werden. Ueber Schwefelsäure verlieren die lufttrocknen Krystalle nichts an Gewicht.

Zu den folgenden Analysen dienten sämmtlich Substanzen von verschiedener Bereitung.

I. 0,327 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt *), 0,8262 Grm. Kohlensäure und 0,1686 Grm. Wasser.

II. 0,3255 Grm. gaben 0,8234 Grm. Kohlensäure und 0,1657 Grm. Wasser.

---

*) Sämmtliche in dieser Abhandlung angeführte Analysen sind in der Weise ausgeführt.

Diese Substanz lieferte nach der von Gottlieb vorgeschlagenen Methode Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältnisse von 2,23 zu 34,42.

III. 0,3133 Grm. gaben 0,7929 Grm. Kohlensäure und 0,1595 Grm. Wasser.

IV. 0,2702 Grm. von den feinen Nadeln gaben 0,6853 Grm. Kohlensäure und 0,1368 Grm. Wasser.

V. 0,3176 Grm. solcher Nadeln gaben 0,8053 Grm. Kohlensäure und 0,1591 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{48}	288	69,06	69,08	69,00	69,01	69,17	69,14 *)
H_{23}	23	5,52	5,72	5,65	5,65	5,62	5,57
N_3	42	10,07	—	10,43	—	—	—
O_8	64	15,35	—	—	—	—	—
	417	100,00.					

Dieser Körper läfst sich betrachten als dreibasisch-citronensaures Anilin weniger sechs Aequivalenten Wasser.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_7\,N\,HO \\ C_{12}\,H_7\,N\,HO \\ C_{12}\,H_7\,N\,HO \end{matrix}\right\} C_{12}\,H_5\,O_{11} - 6\,HO = C_{48}\,H_{23}\,N_3\,O_8.$$

Citrobianil.

Ich habe vorhin erwähnt, dafs mit dem Anilide zugleich sechsseitige Blättchen erhalten werden. Sie stellen das Anil der Citronensäure dar. Zur Bereitung dieser Verbindung für sich dürfte es räthlich seyn, ein Gemenge von Citronensäure mit Anilin in dem Verhältnisse, wie es zur Bildung eines zweibasischen Salzes dienen würde, so lange einer Temperatur von 150° aus-

*) Diese vielleicht überflüssig zahlreich erscheinenden Analysen dienten zum Nachweise der Identität der unter gewissen Verhältnissen in den Dimensionen Verschiedenheiten zeigenden Krystalle.

zusetzen, als noch merkliche Entwicklung von Wassergas stattfindet. Die gefärbten Krystalle können durch Behandlung ihrer weingeistigen Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Lösung der vollkommen reinen Substanz in Weingeist, welche die Farbe des Lackmuspapieres nicht verändert, scheidet beim freiwilligen Verdampfen farblose sechsseitige Blättchen oder Tafeln aus, deren Durchmesser etwa 5mm erreicht. Diese sind durchsichtig, sehr schwer in Wasser, leicht in kochendem Weingeist löslich, und werden durch längeres Behandeln mit siedender concentrirter Ammoniakflüssigkeit unter Lösung in die entsprechende Anilsäure übergeführt. Ueber Schwefelsäure gestellt verlieren die lufttrocknen Krystalle keinen Theil ihres Gewichtes.

0,3473 Grm. gaben 0,8471 Grm. Kohlensäure und 0,1574 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen genau zu der Formel $C_{36}\ H_{16}\ N_2\ O_8$; sie verlangt in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	36	216	66,66	66,51
Wasserstoff	16	16	4,94	5,04
Stickstoff	2	28	8,64	—
Sauerstoff	8	64	19,76	—
Citrobianil	1	324	100,00.	

Das Citrobianil kann aus dem zweibasisch-citronsauren Anilin durch Austritt von sechs Aequivalenten Wasser entstanden gedacht werden :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\ H_7\ N\ HO \\ C_{12}\ H_7\ N\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{12}\ H_5\ O_{11} - 6\ HO = C_{36}\ H_{16}\ N_2\ O_8.$$

Die mit dem Citronanilid und Citrobianil gemeinschaftlich erhaltenen, schief abgestutzten, vierseitigen Nadeln, welche sich durch die Eigenschaft, über Schwefelsäure gestellt zu verwittern, auszeichnen, verloren bei 100° ungefähr 1,08 pC. ihres Gewichtes im lufttrocknen Zustande. 0,2719 Grm. der bei 100°

getrockneten Substanz gaben 0,665 Grm. Kohlensäure und 0,1224 Grm. Wasser, entsprechend 66,71 pC. Kohlenstoff und 5,0 pC. Wasserstoff. Die Zusammensetzung stimmt genau mit der des Citrobianiles überein; da mir aber eine zu geringe Menge des Körpers zu Gebote stand, um sein anderweitiges Verhalten zu studiren, so fühle ich mich vorläufig nicht in der Lage, ihre Identität mit Sicherheit aussprechen zu können.

Citrobianilsäure.

Wird das Anil mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gekocht, so entsteht unter allmäliger Auflösung das Ammoniaksalz der entsprechenden Anilsäure. Die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, läfst das Hydrat der Säure als käsigen Niederschlag fallen. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt noch eine geringe Menge der Säure in kleinen Wärzchen. Die weingeistige Lösung des ausgewaschenen Niederschlages, welche blaues Lackmuspapier röthet, scheidet die Säure in Form von seideglänzenden weichen und um mehrere Mittelpunkte angeordneten Nadeln aus, welche leicht in Weingeist, schwer durch Wasser gelöst werden. Die Säure schmilzt ungefähr bei 153° und verwandelt sich unter Wasserabgabe in das Anil. Der geschmolzene Rückstand, in Weingeist gelöst, gab die bekannten sechsseitigen Tafeln.

0,2957 Grm. der Säure, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,684 Grm. Kohlensäure und 0,1442 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen :

			berechnet		gefunden
36	Aeq.	Kohlenstoff	216	63,16	63,07
18	„	Wasserstoff	18	5,26	5,41
2	„	Stickstoff	28	8,19	—
10	„	Sauerstoff	80	23,39	—
1	„	Citrobianilsäure	342	100,00.	

Die Citrobianilsäure entsteht somit aus dem Anil durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser :

$$C_{36}\ H_{16}\ N_2\ O_8 + 2\ HO = C_{36}\ H_{18}\ N_2\ O_{10}$$

und ist zweibasisc-hcitronensaures Anilin weniger 4 Aeq. Wasser:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\ H_7\ N\ HO \\ C_{12}\ H_7\ N\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{12}\ H_5\ O_{11} - 4\ HO = C_{36}\ H_{18}\ N_2\ O_{10}.$$

Citrobianilsaures Silberoxyd. Eine neutrale Lösung der Säure in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier geprefst, und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,4085 Grm. gaben 0,716 Grm. Kohlensäure und 0,1423 Grm. Wasser.

0,4628 Grm. hinterliefsen 0,1111 Grm. Silber.

Daraus ergiebt sich die Formel $AgO\ .\ C_{36}\ H_{17}\ N_2\ O_9$. Diese verlangt in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	36	216	48,10	47,81
Wasserstoff	17	17	3,78	3,87
Stickstoff	2	28	6,23	—
Sauerstoff	10	80	17,82	—
Silber	1	108,1	24,07	24,01
Citrobianils. Silberoxyd	1	449,1	100,00.	

Barytsalz. In der wässerigen neutralen Lösung der Säure mit Ammoniak brachte Chlorbarium einen weifsen amorphen Niederschlag hervor. Dieser gewaschen, zwischen Fliefspapier geprefst und bei 80° getrocknet, sintert bei 100° zusammen und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. 0,4694 Grm. des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,1117 Grm. kohlensauren Baryt, welche 18,48 Procenten Baryt entsprechen. Die Formel $BaO\ .\ C_{36}\ H_{17}\ N_2\ O_9$ verlangt 18,68 pC. Baryt.

Anilinsalz. Citrobianilsäure wurde mit wasserhaltigem Anilin in der Wärme digerirt. Beim Verdunsten der Lösung krystal-

lisirte das Salz in farblosen, durchsichtigen Blättchen, welche über Schwefelsäure nur sehr unbedeutend an Gewicht verloren.

0,3097 Grm. gaben 0,7273 Grm. Kohlensäure und 0,1592 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff . . .	48	288	66,21	66,18
Wasserstoff . . .	25	25	5,75	5,89
Stickstoff . . .	3	42	9,65	—
Sauerstoff . . .	10	80	18,39	—
Citrobianils. Anilin	1	435	100,00.	

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_{12}\ H_7\ N\ HO\ .\ C_{36}\ H_{17}\ N_2\ O_9.$$

Ueber das Verhalten dieser Substanz in höherer Temperatur später.

Die Citrobianilsäure ist demnach eine einbasische Säure und kann durch die Formel

$$HO\ .\ C_{36}\ H_{17}\ N_2\ O_9$$

ausgedrückt werden.

Einbasisch-citronensaures Anilin.

Eine weingeistige Lösung von Citronensäure mit der geeigneten Menge wenig Wasser haltigen Anilins gemengt, trocknet im Vacuo über Schwefelsäure zu einer dickflüssigen braunrothen Masse ein. Nach ziemlich langer Zeit erst bilden sich darin krystallinische Ausscheidungen, welche unter Ausblühung endlich die ganze Masse umfassen. Diese zerdrückt man in einer Reibschale unter Zusatz von wenig Weingeist, preſst die Flüssigkeit durch Leinwand ab und krystallisirt die Masse aus starkem Weingeist unter einer Glocke über Schwefelsäure um. Das Salz besteht dann aus feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, welche schon etwas unter 100° schmelzen, leicht in Weingeist und noch viel leichter in Wasser löslich sind. Zuweilen bilden die sehr

feinen Nadeln nach dem Abfliefsen der Mutterlauge eine Art schaumiger Masse.

I. 0,295 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,5453 Grm Kohlensäure. Der Wasserstoff ging verloren.

II. 0,2822 Grm. gaben 0,5257 Grm. Kohlensäure und 0,1388 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
24 Aeq.	Kohlenstoff .	144	50,53	50,41	50,81
15 „	Wasserstoff .	15	5,26	—	5,46
1 „	Stickstoff . .	14	4,91	—	—
14 „	Sauerstoff . .	112	39,30	—	—
1 „	citronens. Anilin	285	100,00.		

Die Zusammensetzung dieses Salzes kann man sich demnach versinnlichen durch die Formel

$$C_{12}\ H_7\ N \left.\begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{12}\ H_5\ O_{11}.$$

Die beiden andern Anilinsalze scheinen keine Neigung Krystallform anzunehmen zu besitzen. Ich habe mich daher mit ihrer Darstellung nicht beschäftigt.

Einbasische Citromonanilsäure.

Wird das eben beschriebene Salz in einer durch ein Luft- oder Oelbad erhitzten Schale bei 140 bis 150° geschmolzen, so erstarrt, nachdem Wasser entwichen, die rückbleibende Masse zum grofsen Theil schon in der hohen Temperatur, zum Theil beim Erkalten zu einem krystallinischen Körper. Dieser löst sich sehr leicht in Wasser, wofern ein Ueberschufs von Anilin vermieden wurde, und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdampfen zum Theil in krystallinischen Kügelchen, häufiger in Form warziger, aus kleinen Prismen bestehenden Krusten ab.

Durch Behandlung ihrer Lösung in Wasser mit Thierkohle und Umkrystallisiren können dieselben farblos dargestellt werden. Auch von Weingeist werden sie leicht aufgenommen, und röthen in ihren Lösungen blaues Lackmuspapier.

I. 0,3297 Grm. der krystallinischen Drusen, welche über Schwefelsäure nur sehr wenig an Gewicht verloren hatten, gaben 0,6969 Grm. Kohlensäure und 0,1352 Grm. Wasser.

II. 0,2947 Grm. ähnlicher Krystalle, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,623 Grm. Kohlensäure und 0,1227 Grm. Wasser.

III. 0,2948 Grm. der kugelförmigen Krystalle gaben 0,6252 Grm. Kohlensäure und 0,122 Grm. Wasser.

Die Säure besteht also in 100 Theilen aus:

Aeq.	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{24}	144	57,83	57,66	57,65	57,83
H_{11}	11	4,42	4,55	4,61	4,58
N_1	14	5,62	—	—	—
O_{10}	80	32,13	—	—	—
	249	100,00.			

Zieht man von der Zusammensetzung des einbasisch-citronensauren Anilins 4 Aeq. Wasser ab, so erhält man obige Atomenzahl:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}\,H_7\,N\,HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right\} C_{12}\,H_5\,O_{11} - 4\,HO = C_{24}\,H_{11}\,N\,O_{10}.$$

Silberoxydsalz dieser Säure. Eine Lösung der Säure in Weingeist mit Ammoniak neutralisirt, gab mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag. Davon abfiltrirt schied die Lösung nach einiger Zeit krystallinische Kügelchen aus, während sich diesen noch in geringer Menge eine pulverige Substanz beigesellte. Nachdem die letztere durch Abschlämmen beseitigt erschien, wurden die gepulverten Kügelchen über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,4656 Grm. gaben 0,6824 Grm. Kohlensäure und 0,1201 Grm. Wasser.

0,5109 Grm. liefsen 0,158 Grm. Silber zurück.

In 100 Theilen :

			berechnet		gefunden
24	Aeq.	Kohlenstoff	144	40,43	39,97
10	„	Wasserstoff	10	2,81	2,86
1	„	Stickstoff	14	3,93	—
10	„	Sauerstoff	80	22,47	—
1	„	Silber	108,1	30,36	30,93
			356,1	100,00.	

Der zu geringe Kohlenstoff- und zu hohe Silbergehalt erklärt sich durch eine geringe Beimengung des unten beschriebenen zweibasischen Silbersalzes, dessen Bildung durch die Gegenwart von Wasser veranlafst wurde. Nichtsdestoweniger kann die Zusammensetzung dieses Salzes zweifellos durch die Formel $AgO \cdot C_{24} H_{10} NO_9$ ausgedrückt werden.

Die vollkommene Reindarstellung dürfte übrigens leicht gelingen, wenn eine Lösung der Säure in hochgradigem Weingeiste mit Ammoniak neutralisirt mit einer gleichen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt würde.

Anilinsalz. Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Anilin gesättigt und die erhaltenen gefärbten Krystalle mit Thierkohle gereinigt.

Aus Wasser krystallisirt stellt das Salz kugelförmige Drusen dar, welche von Weingeist sehr leicht aufgenommen werden. Daraus erhält man dasselbe in derselben aber verkleinerten Form. Ueber Schwefelsäure verloren die Krystalle etwas hygroscopische Feuchtigkeit.

I. 0,3137 Grm. aus Wasser krystallisirter und über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,7237 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

II. 0,3115 Grm. aus Weingeist erhalten lieferten 0,7215 Grm. Kohlensäure und 0,1498 Grm. Wasser.

Die Formel $C_{12} H_7 N HO . C_{24} H_{10} NO_9$ verlangt in 100 Theilen:

			berechnet.		gefunden	
					I.	II.
36	Aeq.	Kohlenstoff	216	63,16	62,93	63,18
18	„	Wasserstoff	18	5,26	5,36	5,33
2	„	Stickstoff	28	8,19	—	—
10	„	Sauerstoff	80	23,39	—	—
			342	100,00.		

Diese wenigen Verbindungen characterisiren den Körper $C_{24} H_{11} NO_{10}$ als einbasische Säure von der Form:

$$HO . C_{24} H_{10} NO_9 .$$

Silberoxydsalz der zweibasischen Citromonanilsäure.

Sättigt man die *wässerige* Lösung der einbasischen Citromonanilsäure mit Ammoniak und fällt mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein weifser käsiger Niederschlag. Dieser wird behufs der Analyse mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Papier geprefst und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,3934 Grm. dieses etwas hygroscopischen Salzes gaben 0,4353 Grm. Kohlensäure und 0,0858 Grm. Wasser. 0,4227 Grm. gaben 0,1884 Grm. Silber.

II. 0,3163 Grm. liefsen 0,1415 Grm. Silber zurück.

Bei der Darstellung der mit I bezeichneten Substanz wurde die Lösung der Säure mit Ammoniak erwärmt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Bei II erfolgt die Neutralisation bei gewöhnlicher Temperatur.

Die procentische Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$2 AgO . C_{24} H_{11} NO_{10} .$$

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	24	144	29,92	30,17	—
Wasserstoff	11	11	2,29	2,41	—
Stickstoff	1	14	2,91	—	—
Sauerstoff	12	96	19,95	—	—
Silber	2	216,2	44,93	44,57	44,74
		481,2	100,00.		

Dieses Salz ist offenbar die Verbindung einer von der angeführten verschiedenen, zweibasischen Säure, deren Hydrat durch die Formel : $2\,HO \,.\, C_{24}\,H_{11}\,NO_{10}$ wiedergegeben werden müfste.

Ich habe mich vergebens bemüht, das Hydrat der Säure darzustellen. Um jede gewaltsame Veranlassung zur Wasserabgabe zu vermeiden, wurde das Silbersalz unter Wasser mit verdünnter Salzsäure in der Kälte zerlegt. Aus der Lösung krystallisirten beim freiwilligen Verdampfen deutliche kleine Prismen von gelblicher Farbe.

0,3287 Grm. derselben über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie nur einige 0,0001 Grm. an Gewicht verloren hatten, gaben 0,6963 Grm. Kohlensäure und 0,1337 Grm. Wasser, entsprechend 57,77 pC. Kohlenstoff und 4,50 pC. Wasserstoff.

0,307 Grm. von neuer Bereitung, ebenfalls über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,6488 Grm. Kohlensäure und 0,1239 Grm. Wasser; in Procenten : 57,62 Kohlenstoff und 4,49 Wasserstoff.

Die Formel der einbasischen Citromonanilsäure $C_{24}\,H_{11}\,NO_{10}$ verlangt 57,83 pC. Kohlenstoff und 4,42 pC. Wasserstoff.

Die Beständigkeit der Verbindung $2\,HO \,.\, C_{24}\,H_{11}\,NO_{10}$ mufs demnach äufserst gering seyn, da unter diesen Umständen schon die Bildung eines Aequivalents Wasser aus der wasserfreien Säure $C_{24}\,H_{11}\,NO_{10}$ erfolgt.

Dem gegenüber merkwürdig ist wieder die Stabilität des zweibasischen Silbersalzes, dessen Bildung aus der einbasischen Säure nur unter gewissen Vorsichten vermieden werden kann.

Die Bildung eines dieser Reihe entsprechenden Citromonaniles fand unter den bezeichnenden Verhältnissen nicht statt.

Ich will mit diesen wenigen Angaben über die Anilide der Citronensäure meine bezüglichen Versuche nicht abgeschlossen betrachten, und behalte mir vor, demnächst ein Mehreres, zum Theil schon vorliegend, darüber mitzutheilen.

An die Beschreibung dieser Verbindungen, welche als Repräsentanten der bis jetzt fehlenden Anilide dreibasischer Säuren und zugleich ihrer Amide gelten mögen, glaube ich einige Betrachtungen über diese Verbindungen im Allgemeinen reihen zu dürfen.

Man denkt sich die Amide entweder als Verbindungen der zum Theile ihres Sauerstoffes beraubten Anhydride mit Amid (H_2N) oder Imid (HN), oder als Ammoniake, in denen Wasserstoff durch Säurereste ersetzt ist. Obschon manche Gründe zu Gunsten der Amidtheorie sprechen, schliefse ich mich doch der Einfachheit wegen vorläufig der letzteren Betrachtungsweise an.

Aus dem Ammoniumoxydsalze einer einbasischen Säure entsteht durch Entfernung von zwei Aequivalent Wasser, deren eines dem Ammoniumoxyd entnommen, das zweite aus dem Sauerstoff der Säure und Wasserstoff des Ammoniaks gebildet ist, das Amid der Säure. Dafs hier nicht Wasserstoff der Säure zur Wasserbildung verwendet wurde, geht z. B. aus der Betrachtung des Oxamides hervor.

Als Beispiel von Amiden einbasischer Säuren möge das Amid der Fumarsäure dienen :

$$H_4NO \,.\, C_4HO_3 - 2\,HO = \left.\begin{matrix} C_4HO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Zweibasische Säuren geben dreierlei Amide. Das neutrale Ammoniumoxydsalz weniger vier Aequivalent Wasser stellt das sogenannte Amid der Säure dar. Die Entstehung des Amides der Aepfelsäure versinnlicht folgendes Schema :

$$\left.\begin{matrix} H_4\,NO \\ H_4\,NO \end{matrix}\right\} C_8\,H_4\,O_8 - 4\,HO = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N. \\ \left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N. \end{matrix}$$

Entzieht man dem einbasischen Salze 2 oder 4 Aequivalent Wasser, so entsteht die entsprechende Aminsäure oder das Imid. Die Aminsäure der Aepfelsäure kann man sich denken als eine Verbindung des Amides der einen Hälfte des Aepfelsäuremoleküles mit der unveränderten zweiten Hälfte :

$$\left.\begin{matrix} H_4\,NO \\ HO \end{matrix}\right\} C_8\,H_4\,O_8 - 2\,HO = \left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.C_4H_2O_4.HO.$$

Die Imide zweibasischer Säuren dagegen sind Ammoniak in dem 2 Aequivalent Wasserstoff durch die Hälften des Säurerestes ersetzt wurden. Das Succinimid z. B. :

$$\left.\begin{matrix} H_4\,NO \\ HO \end{matrix}\right\} C_8\,H_4\,O_6 - 4\,HO = \left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_2 \\ C_4\,H_2\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

So wie sich einerseits durch die Fähigkeit, Aminsäuren und Imide von dieser Form zu bilden, die zweibasische Natur einer Säure herausstellt, und defshalb die Verdoppelung des Atomgewichtes gewisser Säuren nothwendig erscheint, ebenso mufs man sich die zweibasischen Säuren aus zwei Gruppen bestehend denken, deren jede ein Atom Basis zu sättigen vermag, und die durch theilweises oder vollständiges Eintreten in den Ammoniaktypus nur zum Theile oder ganz die Sättigungsfähigkeit verlieren. Ob diese Gruppen nun, wie in den erwähnten Beispielen angenommen wurde, von gleicher Zusammensetzung sind, oder ob verschieden, mufs vorderhand unentschieden

bleiben. Die Isomerie zweibasischer Säuren begünstigt die Ansicht, dafs keiner dieser Fälle bei *allen* mehrbasischen Säuren Platz greifen dürfte.

Folgerichtig müssen dreibasische Säuren aus drei Gruppen bestehend gedacht werden, welche in den Amiden entweder sämmtlich Wasserstoff des Ammoniaks ersetzen, oder theilweise mit den Amiden einzelner Gruppen gepaart sind, und so das Entstehen von drei indifferenten Körpern, zwei einbasischen und einer zweibasischen Säure veranlassen können.

Ueber die Gruppen der Citronensäure können bis jetzt nur Vermuthungen ausgesprochen werden. Dumas betrachtet die Citronensäure als eine gepaarte Essigoxalsäure :

$$C_2\,O_3 \,.\, C_4 {}^{H_2}_{C_2 O_2} O_2 \,.\, C_4 H_3 O_3 .$$

Der minderen Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht wurde bereits gedacht. Andrerseits drängt das beständige Auftreten der Aconitsäure unter den Zersetzungsproducten der Citronensäure, dieselbe als Paarling in der Citronensäure anzunehmen.

Wäre diese Ansicht richtig, so müfsten sich auch entweder die anderen Paarlinge selbst, oder ihre Zersetzungsproducte neben der Aconitsäure unter den Zersetzungsproducten der Citronensäure auffinden lassen. Ich will vorläufig nicht zu viel Gewicht legen auf die Formeln der von Malaguti und Heldt für Citronensäureäther gehaltenen Verbindungen. Jedenfalls sind gerade diese Verhältnisse nicht mit der nöthigen Genauigkeit erforscht, und ich werde versuchen, auch auf diesem Wege Aufschlüsse zu erlangen. Nimmt man also Aconitsäure als Paarling in der Citronensäure an, so kann möglicherweise jeder der beiden anderen Paarlinge durch die Formel : $C_4\ H_2\ O_4$ dargestellt werden, denn :

$$C_{12}\,H_5\,O_{11} \,.\, 3\,HO = \left.\begin{array}{l} C_4\,H\,O_3 \\ C_4\,H_2O_4 \\ C_4\,H_2O_4 \end{array}\right\} \begin{array}{l} HO \\ HO \\ HO. \end{array}$$

Unter dieser Voraussetzung kann man die Bildung und Constitution der Anilide in folgender Weise versinnlichen.

Citronanilid.

$$\left.\begin{array}{l} C_{12}H_5 . H . H . NHO \\ C_{12}H_5 . H . H . NHO \\ C_{12}H_5 . H . H . NHO \end{array}\right\} C_{12}H_5O_{11} - 6\,HO = \begin{array}{l} \left.\begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4\,H\,O_2 \\ H \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4\,H_2O_3 \\ H \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4\,H_2O_3 \\ H \end{array}\right\} N. \end{array}$$

Citrobianil.

$$\left.\begin{array}{r} C_{12}H_5 . H . H . NHO \\ C_{12}H_5 . H . H . NHO \\ HO \end{array}\right\} C_{12}H_5O_{11} - 6\,HO = \begin{array}{l} \left.\begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4\,H\,O_2 \\ C_4\,H_2O_3 \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4\,H_2O_3 \\ H \end{array}\right\} N. \end{array}$$

Citrobianilsäure.

$$\left.\begin{array}{r} C_{12}H_5\ H\ H\ N\ HO \\ C_{12}H_5\ H\ H\ N\ HO \\ HO \end{array}\right\} C_{12}H_5O_{11} - 4\,HO = \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4\,H_2O_3 \\ H \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{c} C_{12}H_5 \\ C_4\,H_2O_3 \\ H \end{array}\right\} N \end{array}\right\} C_4HO_3 . HO.$$

Das einbasische Ammoniumoxydsalz der Citronensäure müfste unter Austritt von 6 Aeq. Wasser ein Imid geben von nachstehender Form :

$$\left.\begin{array}{r} H\ H\ H\ N\ HO \\ HO \\ HO \end{array}\right\} C_{12}\ H_5\ O_{11} - 6\ HO = \left.\begin{array}{c} C_4\ H\ O_2 \\ C_4\ H_2O_3 \\ C_4\ H_2O_3 \end{array}\right\} N.$$

Ich zweifle nicht an der Möglichkeit, diese Verbindung zu erhalten; mein zu diesem Zwecke unternommener Versuch war aber etwas zu roh angestellt, um eines günstigen Erfolges sicher zu seyn. Durch Erhitzen von saurem citronensaurem

Ammoniumoxyd wurde nämlich eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, schwarzbraun gefärbte, amorphe Masse erhalten, welche durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen und daher auch nicht zu reinigen war.

Es ist übrigens klar, dafs ein entsprechendes Citromonanil nicht existiren könne, weil das dritte Aequivalent Wasserstoff des einzig vorhandenen Ammoniakmoleküles schon durch Phenyl ersetzt ist; es wäre denn, dafs auch Wasserstoff in dieser Gruppe gleich wie durch Untersalpetersäure, so durch Säurereste vertreten werden könnte, was aber durch den Versuch nicht bestätigt zu werden scheint.

Dagegen sind zwei verschiedene Anilsäuren dieser Gruppe möglich, je nachdem zwei oder nur ein Aequivalent Wasserstoff des Ammoniaks durch Säurereste ersetzt werden. Diese sind die einbasische Citromonanilsäure :

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5\;H\;H\;N\;HO\\HO\\HO\end{array}\right\}C_{12}H_5O_{11}-4\,HO=\left.\begin{array}{l}C_{12}H_5\\C_4\;H_2O_3\\C_4\;H_2O_3\end{array}\right\}N\;C_4\;HO_3\,.\,HO$$

und die zweibasische Citromonanilsäure :

$$\left.\begin{array}{r}C_{12}H_5\,HHNHO\\HO\\HO\end{array}\right\}C_{12}H_5O_{11}-2\,HO=\left.\begin{array}{l}C_{12}H_5\\C_4\;H_2O_3\\\quad\;\;H\end{array}\right\}N\left\{\begin{array}{l}C_4H_2O_4\,.\,HO\\C_4H\;O_3\,.\,HO.\end{array}\right.$$

Man sieht, dafs diese Ansicht über die Constitution der Citronensäure nahezu übereinkommt mit der von Berzelius, welcher die in den wasserleeren Salzen enthaltene Säure als eine Verbindung von Aconitsäure mit 2 Atomen Citronensäure ($C_4\,H_2\,O_4$) betrachtete. Hält man sich aber die Formeln des Hydrates ($C_{12}\,H_5\,O_{11}\,.\,3\,HO$), des Silbersalzes ($C_{12}\,H_5\,O_{11}\,.$ $3\,AgO$), der Anilide, der Aether und der grofsen Anzahl der übrigen Verbindungen gegenwärtig, so überzeugt man sich, dafs der Paarling $C_8\,H_4\,O_8$, wenn er existirt, nicht Citronensäure vorstellen könne. Wenngleich diese Betrachtungsweise noch beinahe ganz der experimentellen Begründung entbehrt, so macht sich doch nichtsdestoweniger die Wahrscheinlichkeit der Annahme geltend, dafs mehrbasische organische Säuren aus

eben so viel Molekülen einbasischer Säuren zusammengesetzt sind, als dieselben Basenatome zu sättigen vermögen. Ist mit einer solchen Paarung Wassereliminirung verbunden, so ist zugleich Substitution erfolgt, und die Sättigungsfähigkeit der Verbindung ist in dem Maſse verringert, als Säurereste Wasserstoff in den andern Säurepaarlingen ersetzen. So wären z. B.:

$$\underbrace{C_{14}H_5O_3 . HO}_{\text{Benzoësäure.}} + \underbrace{C_4H_3O_5 . HO}_{\text{Glycolsäure.}} - 2\,HO = \underbrace{C_{14}\begin{array}{c}H_4\\C_4H_3O_4\end{array}O_3 . HO}_{\text{Benzoglycolsäure.}}$$

$$C_{14}H_5O_3 . HO + \begin{array}{c}SO_3\\SO_3\end{array}\left\{\begin{array}{c}HO\\HO\end{array}\right. - 2\,HO = \underbrace{C_{14}\begin{array}{c}H_4\\SO_2\end{array}\left.\begin{array}{c}O_3\\SO_3\end{array}\right\}\begin{array}{c}HO\\HO\end{array}}_{\text{Benzoëschwefelsäure.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{c}C_4H_2O_3\\C_4H_2O_3\end{array}\left\{\begin{array}{c}HO\\HO\end{array}\right.}_{\text{Bernsteinsäure.}} + \begin{array}{c}SO_3\\SO_3\end{array}\left\{\begin{array}{c}HO\\HO\end{array}\right. - 2\,HO = \underbrace{\left.\begin{array}{c}C_4H_2O_3\\C_4\begin{array}{c}H\\SO_2\end{array}O_3\\SO_3\end{array}\right\}\begin{array}{c}HO\\HO\\HO\end{array}}_{\text{Bernsteinschwefelsäure.}}$$

Fälle, in denen einbasische Säuren geradezu sich zu mehrbasischen ohne Wasseraustritt vereinigt hätten, dürften nur in sehr geringer Anzahl bekannt seyn, und das bildet eben die Schwäche dieser Theorie. Eine Substanz, welche solcher Deutung fähig wäre, ist die Metacetonessigsäure Gottlieb's, welche Salze von der Form:

$$\begin{array}{c}C_6H_5O_3\\C_4H_3O_3\end{array}\left\{\begin{array}{c}MeO\\MeO\end{array}\right.$$

giebt.

Die Hartnäckigkeit, mit welcher die beiden Säuren und zwar gerade zu je einem Aequivalent aneinander haften, berechtigt wohl, sie als chemisch verbunden anzunehmen, um so mehr, als die Silberverbindung nicht gut als Doppelsalz betrachtet werden kann. Demnach würden sich eigentliche Doppelsalze und saure Salze von solchen mehrbasischer Säuren durch die Formel gar nicht und nur durch die Stärke des Zusammenhaftens der Säuremoleküle unterscheiden. Dieses Zusammenhalten könnte übri-

gens bei Doppelsalzen in manchen Fällen durch die Eigenschaften der Basen bedingt seyn.

So wie man vor einiger Zeit Wassereliminirung als characteristisch für die Bildung einer gepaarten Verbindung halten wollte, so fühlt man sich nach diesen Betrachtungen beinahe versucht, die gepaarten Verbindungen den Substitutionsproducten gegenüber zu stellen.

Wäre eine Säure mit indifferenten Körpern in Verbindung, so würde die Sättigungsfähigkeit derselben unverändert erhalten bleiben. Dahin gehörten die Aminsäuren mehrbasischer Säuren, welche sich als Verbindungen substituirter Ammoniake mit unveränderten Säuren ansehen lassen. Die Amide und Anilide mehrbasischer Säuren in engerem Sinne wären gepaarte Verbindungen aus Amiden und Aniliden der Säurepaarlinge. Säuren können sich mit Basen nicht paaren, weil bei der Vereinigung Salze entstehen, welche unter den Begriff der Substitutionsproducte fallen. Dagegen scheint es desto wahrscheinlicher, dafs es gepaarte Verbindungen von indifferenten Körpern mit Basen sowohl, als von letzteren mit ihres gleichen gäbe, und dafs somit nicht nur mehrbasische Säuren, sondern auch Basen existirten, welche mehrere Moleküle einbasischer Säuren zu sättigen im Stande wären.

Mit dem aus dieser Theorie sich ergebenden Sättigungsgesetze der gepaarten Säuren scheint das Verhalten mehrerer Verbindungen im Widerspruche zu stehen, wie Socoloff und Strecker in ihrer Abhandlung über Zersetzungsproducte der Hippursäure erst kürzlich zu erwähnen Gelegenheit fanden.

Das Asparagin als Amid der Aepfelsäure sollte der obigen Theorie gemäfs ein indifferenter Körper seyn. Die Erfahrung lehrt aber, dafs noch ein Aequivalent Basis unter Abscheidung von Wasser aufgenommen werde. In der Aepfelsäure können nicht mehr als zwei Aequivalent Wasserstoff durch Metall ersetzt werden. Diese müssen bei der Amidbildung vollständig

entfernt worden seyn, und man kann nicht annehmen, dafs durch den Eintritt des Säurerestes in die Ammoniakgruppe Wasserstoff neuerdings die Befähigung erhalten hätte, durch Metalle vertreten zu werden. Sehr häufig finden wir dagegen eine derartige Substitution des Ammoniakwasserstoffes. Es scheint mir daher keineswegs ungereimt, die Kupferverbindung in folgender Weise auszudrücken:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_2 \\ H \\ Cu \end{matrix}\right\} N$$

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Ein gleiches Verhalten zeigt das Succinimid, dessen Silberverbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_2 \\ C_4\,H_2\,O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} N$$

wäre.

Das Anil derselben Säure unterscheidet sich von deren Imid nur dadurch, dafs das dritte Aequivalent Wasserstoff des Ammoniakes durch Phenyl ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_2\,O_2 \\ C_4\,H_2\,O_2 \\ C_{12}\,H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Ist die obige Ansicht über die Wasserstoffsubstitution durch Metalle richtig, so darf das Anil keine Silberverbindung geben, weil der zu verdrängende Wasserstoff schon durch Phenyl ersetzt ist.

Mein zu dem Zweck angestellter Versuch schien der Theorie günstig zu seyn. Succinanil in derselben Weise behandelt, wie Laurent und Gerhardt *) bei der Darstellung ihrer Succinimidsilberverbindung verfuhren, blieb unverändert. Ich mufs

---

*) Laur. u. Gerh. C. R. 1849, 108.

übrigens gestehen, dafs der Versuch noch einiger Bestätigung bedarf, indem die angewandte Menge des Succinaniles sehr gering war. Sollte sich bei der Wiederholung ein verschiedenes Resultat ergeben, so werde ich dieses nachträglich mittheilen.

Die Zweibasicität der Asparaginsäure ist jüngst durch Laurent und Pasteur in Zweifel gezogen worden. Nicht minder aufserordentlich wäre übrigens ein basisches Silbersalz.

Auf die Hippursäure als eine so ganz ausgesprochene Säure wage ich die obige Erklärungsweise nicht in Anwendung zu bringen, denn bei consequenter Durchführung müfste endlich Ammoniak als dreibasische Säure erscheinen.

Ich war vorhin bemüht zu zeigen, wie sich eine grofse Reihe der verschiedenartigsten Verbindungen auf gewisse höchst einfache Formen zurückführen lassen, und wie man bei ungeänderter Form, blofs durch die Verschiedenheit in der Art des Zusammenhanges der in diesen Formen vereinigten Atomgruppen herbeigeführt, einen Uebergang von den entschieden mehrbasischen Säuren bis zu den eigentlichen, lose vereinigten Doppelverbindungen zu erkennen vermag.

Die salicylige Säure liefert überdiefs den Beweis, dafs ein und dieselbe Säure nach Umständen ein verschiedenes Atomgewicht annehmen könne. Die Neigung, saure Salze zu bilden, könnte veranlassen, dieselbe für zweibasisch zu halten; nimmer läfst sich jedoch eine dreibasische Natur darin erkennen. Das Imid der salicyligen Säure kann man sich wieder füglich nicht anders als einer dreibasischen Säure angehörend vorstellen, denn:

$$\left.\begin{matrix} H_4\,NO \\ H_4\,NO \\ HO \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} C_{14}\,H_5\,O_3 \\ C_{14}\,H_5\,O_3 \\ C_{14}\,H_5\,O_3 \end{matrix}\right. - 6\,HO = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_{14}\,H_5\,O_2 \\ C_{14}\,H_5\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N \\ \left.\begin{matrix} C_{14}\,H_5\,O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \end{matrix}$$

$= C_{42}\,H_{18}\,N_2\,O_6$. (Man vergleiche die Constitution des Citrobianiles.)

In gleichem Sinne mufs die Kupferverbindung Ettling's*) gedeutet werden, welche allenfalls durch nachstehende Formel ausgedrückt werden könnte :

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}C_{14}\,H_{5}\,O_{2}\\ C_{14}\,H_{5}\,O_{2}\\ \quad H\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}C_{14}\,H_{5}\,O_{2}\\ \quad Cu\\ \quad H\end{array}\right\}N\\ \left.\begin{array}{l}\quad Cu\\ \quad Cu\\ \quad H\end{array}\right\}N\end{array}\right\} = C_{42}\,H_{18}\,N_{3}\,O_{6} + CuO.$$

Die vorhergehenden Betrachtungen machen nur zum geringsten Theile Anspruch auf Neuheit. Es schien mir nur wünschenswerth, die Zulässigkeit der über die Constitution der Citronensäure ausgesprochenen Theorie, welche als leitende Idee meinen folgenden Versuchen zur Grundlage dienen wird, an einer gröfseren Reihe ähnlicher Körper zu erproben.

Ueber das Wismuthäthyl (Bismäthyl);

von Dr. *Breed* aus New-York.

Das Wismuth schliefst sich in manchen Beziehungen, namentlich in seinen Verbindungsverhältnissen, an das Antimon an; es unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dafs seine Schwefelverbindung in Schwefelammonium unlöslich ist, und es bis jetzt wenigstens noch nicht mit Wasserstoff vereinigt werden konnte. Nach der Entdeckung des Stibäthyl versuchte Prof. Löwig, ob das Wismuth nicht ähnliche Verbindungen mit

*) Diese Annalen XXXV, 265.

Aethyl und Methyl bilden könne wie das Antimon, und wie in der Abhandlung über das Stibäthyl *) schon angegeben ist, stellte derselbe in der That das Wismuthäthyl dar, welches in seinen äufseren Eigenschaften ganz mit dem Stibäthyl überein kam.

Während meines Aufenthaltes in Zürich im Sommer 1851 veranlafste mich Prof. Löwig, das Wismuthäthyl in seinem Laboratorium und unter seiner Leitung einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, aber leider war mein Aufenthalt in Zürich nicht von so langer Dauer, als nöthig gewesen dieselbe zu Ende zu führen. Im Folgenden erlaube ich mir, die bis jetzt erhaltenen Resultate mitzutheilen, und hoffe in einer zweiten Abhandlung das Mangelnde ergänzen zu können.

Das Material zur Darstellung des Wismuthäthyls ist Jodäthyl und Wismuthkalium. Das Letztere stellt man auf ähnliche Weise dar wie das Antimonkalium; da aber das Wismuth leichter schmilzt wie das Antimon, so mufs man bei der Darstellung des Wismuthkaliums darauf achten, dafs der Procefs so schnell als möglich von Statten geht. Man erhält es am besten, wenn man ein Gemenge von 20 Unzen feinem Wismuthpulver mit 16 Unzen ebenfalls fein zerriebenem Weinstein in einem bedeckten hessischen Tiegel erst langsam verkohlt, und dann in der Art feuert, dafs der Tiegel längstens in einer halben Stunde bis zu anfangender Weifsglühhitze gebracht wird. Sodann wird der Ofen geschlossen und langsam erkalten gelassen. Das Wismuthkalium findet sich nun auf dem Boden des Tiegels als fast silberweifse blätterig krystallinische Metallmasse. Es ist leicht schmelzbar, und bleibt oft nach dem Erkalten noch flüssig oder weich. Es entwickelt, mit Wasser in Berührung gebracht, rasch Wasserstoffgas, schmeckt stark alkalisch, hält sich

*) Diese Annalen LXXV. 355. D. R.

aber in verschlossenen Gefäfsen und in dicken Stücken sehr lange. Die Legirung ist spröde und leicht zu pulvern.

Das Jodäthyl wurde auf gewöhnliche Weise durch gemeinschaftliche Einwirkung von Jod und Phosphor auf 90procentigen Weingeist dargestellt.

Das Wismuthäthyl unterscheidet sich wesentlich vom Stibäthyl dadurch, dafs es für sich nicht destillirbar ist, sondern bei einer bestimmten Temperatur unter starker Explosion sich zersetzt. Daraus ergiebt sich von selbst, dafs es nicht durch Destillation von Jodäthyl mit Wismuthkalium wie das Stibäthyl dargestellt werden kann. Die beste Art, das Wismuthäthyl zu bereiten, ist folgende: Das feingepulverte Wismuthkalium wird ohne Zusatz von Sand schnell in kleine Kolben von der Art gebracht, deren sich Löwig und Schweitzer zur Darstellung des Stibäthyls bedienten. Man bringt nun auf dasselbe rasch einen Ueberschufs von Jodäthyl, verschliefst den Apparat schnell mit einer langen und engen Destillationsröhre, welche in eine Vorlage mündet, die durch Eis abgekühlt wird. Nach wenigen Minuten beginnt die Einwirkung des Jodäthyls auf das Wismuthkalium unter bedeutender Erwärmung, in deren Folge das in Ueberschufs zugesetzte Jodäthyl abdestillirt. In den Kolben bringt man nun destillirtes und vollkommen ausgekochtes Wasser, verschliefst ihn luftdicht und stellt ihn hierauf so lange auf das Wasserbad, bis die Masse aufgeweicht und das Jodkalium sich gelöst hat. Die so eben beschriebenen Operationen wiederholt man nun mit 10 bis 12 Kolben, bringt den aufgeweichten Inhalt derselben so schnell wie möglich in einen grofsen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben und schüttelt das Ganze mehrmals mit einer bedeutenden Menge von Aether, welcher überhaupt nicht geschont werden darf, da das Wismuthäthyl nur schwierig in demselben löslich ist. Zu der ätherischen Lösung setzt man luftfreies Wasser und destillirt den Aether auf dem Wasserbade vollständig ab. Nach beendigter Operation findet man das

Wismuthäthyl auf dem Boden des Kolbens unterhalb des Wassers. Dasselbe wird nun, um es vollständig rein zu erhalten, mit Wasser auf der Spirituslampe destillirt, hierauf mit ein wenig ganz verdünnter Salpetersäure geschüttelt, um Spuren von gebildetem Oxyde wegzunehmen und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet. Dafs bei allen diesen Operationen die Luft abgehalten werden mufs, versteht sich von selbst. Ich bediente mich stets des von den Hrn. Löwig und Schweitzer beim Stibäthyl beschriebenen Apparates. Auf diese Weise kann man sich leicht 4 bis 6 Unzen Wismuthäthyl bereiten.

Die Analyse des Wismuthäthyls bietet im Ganzen keine Schwierigkeiten dar, die Verbrennung geht leicht und vollständig mit Kupferoxyd selbst ohne Anwendung von chlorsaurem Kali von Statten; auch die Bestimmung des Wismuthes ist insofern leicht, als sich dasselbe vollständig durch Salpetersäure oxydiren läfst, was am besten auf folgende Weise geschieht. Auf den Boden eines geräumigen Kolbens bringt man etwas Wasser und hierauf die mit dem gewogenen Wismuthäthyl gefüllte kleine Glaskugel. Der Kolben wird durch einen Kork mit einer Schenkelröhre, welche in Wasser taucht, und mit einer S Röhre in Verbindung gesetzt, durch welche rauchende Salpetersäure in kleinen Quantitäten zugesetzt wird. Die Röhre mündet in eine Spitze und reicht in das Wasser im Kolben. Ist das Ganze hergerichtet, so wird durch Schütteln die kleine mit dem Wismuthäthyl gefüllte Kugel zerbrochen und hierauf die Salpetersäure zugegossen. Ist die Oxydation beendigt, so läfst man den ganzen Apparat, ohne ihn auseinander zu nehmen, noch längere Zeit stehen, giefst dann die salpetersaure Lösung in eine tarirte Platinschale und spült den Kolben mit dem Wasser aus, in welches die Schenkelröhre mündete. Man dampft nun auf dem Wasserbade bis zur Trocknifs ein und zersetzt das salpetersaure Wismuthoxyd vorsichtig auf der Spirituslampe. Es folgen hier die Resultate einiger Analysen :

Kohlenstoff	24,81	24,38	24,27
Wasserstoff	5,24	5,27	5,26
Wismuth	69,95	70,47	70,47
	100,00	100,12	100,00.

Nimmt man für das Atomgewicht des Wismuths 208 an, wie sich aus den neuesten Untersuchungen ergeben hat, so stimmen die mitgetheilten Analysen mit folgenden Atomverhältnissen überein :

12 At.	Kohlenstoff	72	24,44
15 „	Wasserstoff	15	5,08
1 „	Wismuth	208	70,48
		295	100,00.

Die Formel für das Wismuthäthyl ist daher vollkommen entsprechend der des Stibäthyls : $BiAe_3$.

Das Wismuthäthyl erscheint als ein wasserhelles, öfters auch schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von 1,82 spec. Gewicht. Es besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, ähnlich dem Stibäthyl, und bewirkt, wenn auch nur Spuren eingeathmet werden, ein höchst widerliches brennendes Gefühl auf der Zungenspitze. An der Luft stöfst es dicke gelbe Dämpfe aus und entzündet sich unter schwacher Explosion und Verbreitung eines starken gelben Rauches von Wismuthoxyd. Diese Erscheinung zeigt sich am brillantesten, wenn man etwas Filtrirpapier mit dem Wismuthäthyl benetzt und dann der Luft aussetzt. Von rauchender Salpetersäure wird es unter heftiger Feuererscheinung und Explosion zersetzt; ebenso verbrennt es im Chlorgas unter Abscheidung von Kohle, verbrennt es in Berührung mit Brom und zeigt überhaupt die nämlichen Erscheinungen wie das Stibäthyl. In Wasser ist es ganz unlöslich, schwer löslich in Aether, dagegen leicht löslich in wasserfreiem Weingeist. Erhitzt man das Wismuthäthyl für sich in einer Retorte, so kommt es schon unter 50° zum Sieden; dabei entweicht ein wismuthfreies Gas, welches mit heller Flamme ver-

brennt, während sich metallisches Wismuth in der Retorte ausscheidet. Führt man fort zu erhitzen, so steigt das Thermometer über 160°, bis dann plötzlich unter heftiger Explosion der Apparat zertrümmert wird.

In chemischer Beziehung verhält sich das Wismuthäthyl ganz wie ein organisches Radical. Setzt man zu der weingeistigen Lösung desselben eine Lösung von Brom oder Jod, so verschwindet deren Farbe unter bedeutender Wärmeentwickelung und Bildung von Jod- oder Brombismäthyl. Jedoch sind die Verbindungen weniger beständig als die entsprechenden des Stibäthyls. Läfst man z. B. eine weingeistge Lösung von Jodbismäthyl eine kurze Zeit stehen, so scheidet sich Jodwismuth aus. Das Wismuthäthyl löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und die Lösung enthält jedenfalls salpetersaures Bismäthyloxyd. Dampft man hingegen die salpetersaure Lösung ab, so bleibt reines salpetersaures Wismuthoxyd zurück. Die Beschreibung der Verbindungen des Wismuthäthyls soll einer zweiten Abhandlung vorbehalten bleiben.

Ueber die unorganischen Bestandtheile des Lycopodium chamaecyparissus und Lyc. clavatum und insbesondere deren Thonerdegehalt;

von Dr. *A. Aderholdt.*

Die gegen den Thonerdegehalt der Pflanzen erhobenen Zweifel, welche weder der Fürst zu Salm-Horstmar durch seine Untersuchung des Lyc. complanatum (Journ. pr. Ch. v. Erdmann und Marchand XXXVIII, 347), worin er 38 pC. Thonerde fand, noch Wittstein, welcher in fast allen Gartensträuchern Thonerde angab (Rep. d. Pharm. XLIV, 332), zu

beseitigen vermochten, indem ihnen der Vorwurf gemacht wird, dafs sie keine genügende Garantie dafür gäben, ob das untersuchte Material wirklich von anhängenden Bodentheilchen frei gewesen sey (cf. Jahresb. v. Liebig und Kopp 1847—48, S. 1097), veranlafsten den Verfasser, zur endlichen Entscheidung dieser Frage sorgfältige Untersuchungen anzustellen.

Da es nicht unwahrscheinlich schien, dafs die Pflanze, welche der Fürst zu Salm-Horstmar als Lycopodium complanatum anführt, dieselbe sey, als die neuerlich als Lyc. chamaecyparissus beschriebene, so wurde zunächst die letztere, und als sich in ihr ein bedeutender Thonerdegehalt zeigte, auch das Lyc. clavatum untersucht, welches ebenfalls als reich an Thonerde befunden wurde. Der Thonerdegehalt beider Lycopodien war so bedeutend, dafs sich der Verf. veranlafst fühlt, den drei Abtheilungen, in welche man die Pflanzen nach ihren vorwiegenden Aschenbestandtheilen eingetheilt hat, nämlich Kali-, Kalk- und Kieselpflanzen, noch eine vierte, die der Thonerdepflanzen, hinzuzufügen.

Da nun auch in Betreff der übrigen Aschenbestandtheile die genannten Lykopodien keine sehr gewöhnliche Zusammensetzung zeigen, so folgt hier das Ergebnifs der angestellten Analysen, bei deren Berechnung die Aequivalentgewichtszahlen zu Grunde gelegt sind, die in Liebig und Kopp's Jahresbericht für 1850 angenommen sind.

I. Lycopodium chamaecyparissus.

Es wurde Anfangs März 1851 gesammelt. Der Standort desselben war der Venusberg bei Bonn, eine tertiäre, Braunkohlenlager haltende Gebirgsmasse. Die Pflanze war auf dem Gipfel dieses Berges auf einem freien, vom Walde umkränzten Platze gewachsen; in gröfserer Entfernung davon befinden sich Alaunhütten.

Der Wasserauszug des Bodens, auf welchem die Pflanze wuchs, reagirte schwach sauer, enthielt weder Salpetersäure noch Phosphorsäure, noch Chlor, wohl aber Schwefelsäure, und zwar auch Spuren freier Schwefelsäure, wie aus dem Schwarzwerden einer Probe des Wasserauszugs bei vorsichtigem Eindampfen mit Zucker geschlossen wurde, und im ammoniakalischen Auszuge wurde Ulminsäure aufgefunden.

Es wurden, wie das auch von Salm-Horstmar geschehen war, nur die grünen Theile der Pflanze der Analyse unterworfen, indem das Kraut etwas über dem Boden abgeschnitten wurde. Das so erhaltene Material, welches am Tage vor dem Einsammeln vom Regen abgespült war, erwies sich als so sauber, dafs an den meisten Exemplaren selbst mit Hülfe der Loupe kein Staub bemerkt werden konnte. Nichtsdestoweniger wurde es sorgfältigem Waschen unterworfen, bis die geringen Spuren von Verunreinigung vollkommen verschwunden waren. Da es darauf ankam, Material zu erhalten, welches von allen anhängenden Bodentheilchen frei war, so bedurfte es dieser Behandlung, selbst auf die Gefahr hin, einen Verlust an löslichen Salzen zu erleiden, welcher jedoch nicht bedeutend seyn kann, da der Schnittflächen nur wenige waren, und die äufsere Rinde der Pflanze ein Ausgezogenwerden verhindert.

Die so gereinigte Pflanze wurde verkohlt, mit Wasser ausgezogen und darauf eingeäschert. Der Wasserauszug reagirte schwach alkalisch. Er wurde mit Salpetersäure angesäuert und zur Fällung des Chlors mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, wobei indefs nur eine Trübung entstand, wefshalb das Chlor in einem besonderen Auszuge der Kohle mit verdünnter Salpetersäure bestimmt werden mufste. Jener Wasserauszug wurde nach der Abscheidung des Silbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft und mit der Asche vereinigt.

Die ganze Masse wurde nun mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Im löslichen Theile wurde die

Hauptmenge der Thonerde durch Fällen mit Ammoniak und Ausziehen mit Kalilauge bestimmt; es zeigte sich aber, dafs einestheils nicht die ganze Menge der Thonerde aus dem Ammoniakniederschlage durch Kali ausgezogen werden konnte, sondern stets noch eine beträchtliche Menge bei der Fällung des Eisens mit niederfiel, anderntheils aus dem in Salzsäure unlöslichen Theile noch eine Quantität Thonerde durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali gewonnen wurde. Hierdurch wurde der Thonerdegehalt noch um ein Beträchtliches vermehrt.

Die Phosphorsäure, welche mit der Thonerde niederfiel, wurde durch Glühen des Niederschlags mit Kieselsäure und Soda von jener geschieden und aus der Lösung als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gewonnen.

Die Magnesia wurde von den Alkalien durch Quecksilberoxyd getrennt.

Das frische Kraut enthielt 50 pC. Wasser, das bei 100° getrocknete 6,1 pC. Asche.

Nach zwei Analysen ergab sich folgende Zusammensetzung:

	In 1,223 Gr.	Procentische Zusammensetzung nach Abzug des Verlustes
Al^2O^3 . .	0,614	51,85 pC.
SiO^3 . . .	0,161	13,60 "
KO . . .	0,147	12,42 "
CaO . . .	0,064	5,41 "
SO^3 . . .	0,052	4,38 "
MgO . . .	0,047	3,97 "
PO^5 . . .	0,043	3,63 "
Mn^3O^4 . .	0,026	2,20 "
Fe^2O^3 . .	0,009	0,76 "
NaO . . .	0,009	0,76 "
Na Cl . . .	0,012	1,01 "
	1,184	
Verlust . .	0,039	
	1,223.	

Sauerstoffmenge der Oxyde MO	=	6,3	} 30,5
„ „ Thonerde	=	24,2	
„ „ Säuren	=	11,8	
		42,3.	

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung zeigte auch im November desselben Jahres gesammeltes grünes Lycopodium, welches noch keine Sporen getragen hatte. Der Standort war derselbe, wie bei dem im März gesammelten.

Aschenmenge des bei 100° getrockneten Krautes 4,5 pC.

	In 3,770 Gr.	In 100 Theilen nach Abzug des Verlustes
Al^2O^3 . .	2,146	57,364 pC.
SiO^3 . .	0,485	12,964 „
KO . . .	0,441	11,788 „
CaO . .	0,180	4,812 „
SO^3 . . .	0,121	3,234 „
MgO . .	0,120	3,208 „
PO^5 . . .	0,104	2,708 „
Mn^3O^4 . .	0,075	2,005 „
Fe^2O^3 . .	0,028	0,748 „
NaO . . .	0,005	0,134 „
Na Cl . .	0,036	0,962 „
	3,741	
Verlust . .	0,029	
	3,770.	

In dieser letzten Analyse wurde indeſs das Chlor nicht bestimmt, sondern wegen der Analogie dieser Analyse mit der vorigen zu 0,022 Gr. auf 3,770 Gr. Asche angenommen.

Das Natron wurde hier nach Abscheidung des Kalis als Kaliumplatinchlorid aus dem zersetzten Natriumplatinchlorid als schwefelsaures Salz bestimmt.

Von Kupfer, welches John im Lyc. complan. angiebt, zeigte sich keine Spur; ebensowenig von Brom und Jod, wohl aber von *Titansäure*.

Um diese letztere nachzuweisen, wurde eine grofse Menge Asche mit Wasser und dann mit Salzsäure ausgezogen, wodurch kein Titan gewonnen wurde. Der Rückstand wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft und nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali mit kaltem Wasser behandelt. Aus dem Filtrate schieden sich beim Sieden Flocken ab, die sich durch die violette Färbung der Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme als Titan zu erkennen gaben.

Diese Aufnahme von Titan hat nichts Befremdendes, da sich in der Nähe des Standortes des untersuchten Lycopodiums titanhaltige Eisensteine finden.

II. Lycopodium clavatum.

Von dieser Pflanze wurden ebenfalls nur die grünen Theile untersucht. Das Material wurde im März auf dem Venusberge bei Bonn gesammelt und sehr sorgfältigem Waschen unterworfen. Da indefs bei diesem Lycopodium der Fall eintreten kann, dafs anhängende, in den Blattwinkeln verborgene Bodentheilchen sich der Reinigung entziehen, so wurden zur qualitativen Ermittelung der Thonerde von einer gewissen Quantität die Blätter abgestreift, und da bei dieser Manipulation auch die Rinde gröfstentheils mit absprang, so gelang es, sehr reines Material zu erhalten. Die Untersuchung dieses so vorgerichteten Materials ergab bedeutende Mengen Thonerde.

Hierauf wurden die sauber gewaschenen und genau besichtigten Pflanzen (welche von den Blättern nicht befreit waren) eingeäschert, was sehr leicht und schnell von Statten ging.

Auch hier mufsten noch nicht unbedeutende Mengen von Thonerde von Kieselsäure und Eisenoxyd getrennt und der durch Kali aus dem Ammoniakniederschlage ausgezogenen Hauptportion zugerechnet werden. Zwei Analysen führten zu folgenden Resultaten:

Aschenmenge des bei 100° getrockneten Krautes 4,7 pC.

	In 1,402 Gr.	In 100 Theilen nach Abzug der Kohlensäure und des Verlustes
Al^2O^3 . .	0,348	26,65 pC.
KO . . .	0,316	24,19 „
SiO^3 . . .	0,182	13,94 „
CaO . . .	0,104	7,96 „
MgO . . .	0,085	6,51 „
PO^5 . . .	0,070	5,36 „
SO^3 . . .	0,064	4,90 „
Na Cl . . .	0,043	3,29 „
Mn^3O^4 . .	0,033	2,53 „
K Cl . . .	0,031	2,37 „
Fe^2O^3 . .	0,030	2,30 „
CO^2 . . .	0,043	—
	1,349	
Verlust . .	0,053	
	1,402.	

Sauerstoffmenge der Oxyde 'MO = 10,5 } 22,9
„ „ Thonerde = 12,4 }
„ „ Säuren = 13,3
36,2.

Die Vergleichung der Aschen beider Lycopodien zeigt interessante Verhältnisse. Es sind defshalb die Resultate hier noch einmal zusammengestellt :

	Lyc. cham.	Lyc. clav.	Annähernde Verhältnifszahlen
Al^2O^3	51,85	26,65	2 : 1
SiO^3	13,60	13,94	1 : 1
KO	12,42	24,19	1 : 2
CaO	5,41	7,96	3 : 4
SO^3	4,38	4,90	1 : 1
PO^5	3,63	5,36	2 : 3
MgO	3,97	6,51	1 : 2

	Lyc. cham.	Lyc. clav.	Annähernde Verhältnifszahlen
$Mn^3 O^4$	2,20	2,53	1 : 1
NaO	0,76	—	—
$Fe^2 O^3$	0,76	2,30	1 : 3
Na Cl	1,01	3,29	1 : 3
K Cl	—	2,37	—
O der Basen . .	30,5	22,9	5 : 4
O der Säuren . .	11,8	13,3	1 : 1
O der Oxyde MO	6,3	10,5	1 : 2
O der Thonerde .	24,2	12,4	2 : 1.

Es ergaben sich also folgende Verhältnisse:

	O der Oxyde MO	O der Säuren	O der Thonerde	Annähernde Verhältnifszahlen
Lyc. cham.	6,3	11,8	24,2	1 : 2 : 4
Lyc. clav.	10,5	13,3	12,4	2 : 2 : 2.

Andere auf demselben Boden gewachsene Pflanzen, wie Eiche, Fichte und Birke, zeigten keine Spur von Thonerde.

Es ist somit nachgewiesen, dafs die Thonerde wirklich von den Pflanzen aufgenommen werden kann, und dafs sie in jenen Lycopodien den wesentlichsten Bestandtheil ausmacht, durch welche die Klasse der Thonerdepflanzen eröffnet wird.

Es werde hier noch angeführt, dafs in dem Behufs der organischen Bestandtheile des Lyc. chamaecyp. dargestellten Wasserauszuge dieser Pflanze nicht unbeträchtliche Mengen von Thonerde aufgefunden wurden.

Was schliefslich die vom Fürsten zu Salm-Horstmar beobachtete saure Reaction der Wurzelfasern von Lyc. complanatum betrifft, so bemerkten wir dieselbe auch bei dem Lyc. chamaecyparissus.

Die vorstehenden Analysen sind im Laboratorium des Hrn. Dr. Bödeker, Privatdocenten in Bonn, und unter dessen gütiger Leitung ausgeführt.

Ueber die näheren Details vergl. Dissert. de part. anorg. Lycopodii chamaecyp. et clavati, Bonnae 1852.

Ueber die Löslichkeit und den Hydratzustand der Kieselsäure;

von *J. Fuchs*,

Assistenten am chemischen Laboratorium des Prof. Fresenius zu Wiesbaden.

Unter der Ueberschrift: „Ueber die Eigenschaften der Kieselsäure", findet sich in dem Journal für practische Chemie von Erdmann und Marchand (Band XLII, Jahr 1847) eine Abhandlung von Leonh. Doveri (Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI, p. 40), in welcher derselbe über die Löslichkeit des Kieselsäurehydrates und dessen Zusammensetzung einige Mittheilungen macht, welche mit den Resultaten der nachfolgend angestellten Versuche nicht in Einklang zu bringen sind, und gleichzeitig die Formel $Si\,O_3$ für die Kieselsäure bedingen, während nach der von mir gefundenen Zusammensetzung der Kieselsäurehydrate die Formel $Si\,O_2$ fast allein für zulässig gehalten werden kann.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Kieselsäurehydrat wurde durch Einleiten von Kieselfluorgas in Wasser dargestellt und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durchaus keine Reaction auf Kieselfluorwasserstoffsäure mehr zeigte.

I. *Löslichkeit des Kieselsäurehydrates in Wasser und Säuren.*

Das feuchte, gallertartige Kieselsäurehydrat wurde mehrmal — und zwar ein und derselbe Theil — mit Wasser und sodann mit Chlorwasserstoffsäure kalt und kochend digerirt, durch doppeltes Filter filtrirt und das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur

Trockne eingedampft. Es blieb jedesmal ein Rückstand, der sich bei der Untersuchung als Kieselsäure ergab.

In 50 Grm. der durchfiltrirten Flüssigkeit liefsen beim Abdampfen und Glühen,

a. mit Wasser digerirt :

1) 0,006 } Grm. Rückstand,
2) 0,007 }

in 100 Wasser sind also : 0,012 und 0,014, im Mittel 0,013 Kieselsäure gelöst, oder 1 Theil Kieselsäure erfordert im Hydratzustande 7700 Theile Wasser zur Lösung.

b. mit Salzsäure von 1,115 spec. Gewicht digerirt :

1) 0,005 } Grm. Rückstand,
2) 0,004 }

in 100 kalter Salzsäure sind also : 0,01 und 0,008, im Mittel 0,009 Kieselsäure gelöst, oder 1 Thl. Kieselsäure, im Hydratzustande, erfordert 11000 Thle. kalter Salzsäure von 1,115 spec. Gewicht.

c. mit Salzsäure von demselben spec. Gewicht gekocht :

0,009 Grm. Rückstand,

in 100 kochender Salzsäure sind daher 0,018 Kieselsäure gelöst, oder 1 Theil erfordert im Hydratzustande 5500 Theile kochender Salzsäure.

Es geht also hieraus hervor, dafs das einmal gefällte Kieselsäurehydrat keineswegs, wie Doveri behauptet, in Säuren und Wasser ganz unlöslich ist.

II. *Zusammensetzung der Kieselsäurehydrate.*

A. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Doveri fand in dem im leeren Raume getrockneten Kieselsäurehydrat 17,2 — 16,9 — 17,6 — 17,4 — 17,0 — 17,8 pC. Wasser, worauf er die Formel desselben $HO + Si\,O_3$ begründet, welche verlangt 16,56 pC. (Aeq. des Si = 266,82) oder 16,31 (Aeq. = 277,32). Die Resultate nachstehender Versuche weichen hiervon bedeutend ab.

Das oben dargestellte Hydrat wurde 30 Tage lang über Schwefelsäure getrocknet. Zum Glühen resp. zur Wasserbestimmung dieses Hydrates wurde die Anwendung der von Doveri gebrauchten Glasröhren nicht als zweckmäfsig erfunden, indem trotz der gröfsten Vorsicht es nicht vermieden werden konnte, dafs von den entweichenden Wasserdämpfen kleine Wolken von Kieselsäurestaub mitgerissen wurden. Das Hydrat wurde daher im Platintiegel mit Wasser befeuchtet und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es bildete sich nun eine feste zusammenhängende Masse, welche beim Glühen das Entweichen von Kieselsäurestaub vollkommen verhinderte.

Die Resultate waren folgende :

1) 0,3781 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0350 oder 9,2 pC. Wasser.

2) 0,5100 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0490 oder 9,6 pC. Wasser.

3) 0,5219 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0475 oder 9,1 pC. Wasser.

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung des Hydrates, so findet man das Verhältnifs des Sauerstoffes im Wasser zu dem der Kieselsäure in

1) gleich 1 : 5,78
2) „ 1 : 5,51
3) „ 1 : 5,84

und wenn man berücksichtigt, dafs ein kleiner Verlust an Kieselsäure wohl kaum vermeidlich gewesen, so wird die Annahme des Verhältnisses :

gleich 1 : 6

wohl Berechtigung finden.

Die Formel des Hydrates wäre demnach :

$$3\ Si\ O_2 + HO$$

$$\text{oder}\ 2\ Si\ O_3 + HO,$$

welche verlangt 8,88 pC. Wasser.

3 $Si O_3$	1154,64	91,12
HO	112,50	8,88
	1267,14	100,00.

B. Bei 100° getrocknet.

Doveri fand hierbei 8,3 bis 9,4 pC. Wasser, was gleichfalls von den nachfolgenden Resultaten bedeutend abweicht, und entwickelt daraus die Formel :

$$HO + 2\ Si\ O_3,$$

welche verlangt 8,88 pC. Wasser (Aeq. = 277,32) oder 9,03 (Aeq. = 266,82).

Das Hydrat wurde 18 Tage lang im Wasserbade der Temperatur von 100° ausgesetzt, und es ergaben die nach oben beschriebener Weise ausgeführten Wasserbestimmungen, von denen 1 bis 3 mit Hydrat der ersten Darstellung, 4 bis 6 mit solchem einer zweiten Darstellung angestellt wurden, folgende Resultate :

1) 0,0965 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0065 = 6,73 pC. Wasser.

2) 0,1034 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0069 = 6,67 pC. Wasser.

3) 0,1796 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0121 = 6,73 pC. Wasser.

4) 0,5033 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0334 = 6,63 pC. Wasser.

5) 0,6001 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0409 = 6,81 pC. Wasser.

6) 0,5983 Grm. Kieselsäurehydrat gaben : 0,0417 = 6,96 pC. Wasser.

Das Sauerstoffverhältnifs des Wassers zur Kieselsäure ist hiernach bei :

1) gleich 1 : 8,21
2) „ 1 : 8,22
3) „ 1 : 8,21

4) gleich 1 : 8,23
5) „ 1 : 8,00
6) „ 1 : 7,87

was dem Verhältnifs :

1 : 8

am nächsten kommen würde, und die Formel dieses Hydrates wäre demnach :

$$4\ Si\ O_2 + HO,$$

welche verlangt :

4 Si O_2	1539,52	93,19
HO	112,50	6,81
	1652,02	100,00.

Man sieht, dafs der berechnete Wassergehalt mit den gefundenen Zahlen sehr gut übereinstimmt, sowie dafs sich, wenn man die Formel der Kieselsäure = Si O_3 annimmt, keine irgend annehmbare Formel für das Hydrat aufstellen läfst, welche dem Sauerstoffverhältnisse 1 : 8 entspricht; die Formel 3 Si O_3, HO aber (1 : 9) würde erfordern 6,09 pC. Wasser.

Es dürfte somit die hierdurch festgestellte Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Kieselsäurehydrates der Ansicht, dafs die Formel der Kieselsäure Si O_2 ist, zur wesentlichen Stütze dienen, und somit erscheint auch die dem Sauerstoffverhältnisse 1 : 6 (welches in dem über Schwefelsäure getrockneten Hydrate herrscht) entsprechende Formel 3 Si O_2, HO als die wahrscheinlichste.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Fettsäureäther;

von *F. H. Rowney* *).

Die folgenden Versuche wurden zur Entscheidung der Frage über die zweibasische oder einbasische Natur der Fettsäure

*) Lond. Chem. Soc. Quarterly Journ. IV, 334.

angestellt. Ich hatte vorher die Absicht, den Gegenstand weiter zu verfolgen und die verschiedenen Verbindungen und Zersetzungsproducte zu untersuchen, allein die Anzeige einer Arbeit von Bouis*), aus welcher hervorgeht, dafs Bouis eine ziemlich ähnliche Richtung verfolgt hat, bewogen mich, meine Resultate jetzt bekannt zu machen. Vor einiger Zeit erfuhr ich von Dr. Hofmann, dafs man die Fettsäure aus Ricinusöl dargestellt habe, und da ich damals beschäftigt war, die Einwirkung des Ammoniaks auf verschiedene Oele zu studiren, so nahm ich mir vor, seine Einwirkung auf Ricinusöl zu beobachten, um die dabei sich ergebenden Resultate mit den bei der Behandlung der Aethylverbindungen der Fettsäure mit Ammoniak erhaltenen vergleichen zu können. Es war mir damals nicht bekannt, dafs Bouis diesen Gegenstand schon untersucht habe; da dieses indessen geschehen ist, und da derselbe seine Resultate bekannt gemacht hat, so hielt ich mich nicht damit auf, meine eigenen Untersuchungen zu vervollständigen, sondern zog es vor, die Resultate, welche ich bei der Behandlung des Fettsäureäthers mit starkem Ammoniak erhalten hatte, zu veröffentlichen.

Den Aether, welchen ich zu meinen Versuchen verwandte, stellte ich dar, indem ich einen Strom von trockenem Salzsäuregas durch eine alkoholische Lösung der Fettsäure leitete und dann Wasser zusetzte. Sobald der Aether auf die Oberfläche gestiegen war, wurde die saure Flüssigkeit mit der Pipette weggenommen und der Aether dann mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man erhält denselben so in Gestalt einer öligen Flüssigkeit von angenehmem Geruch; er ist unlöslich in kaltem Wasser und löst sich sehr leicht in Alkohol. Die Menge, die ich erhielt, war zu gering, als dafs ich sie, zur Bestimmung des Siedepunkts, durch Destillation hätte reinigen können.

---

*) Diese Annalen LXXX, 303.

Der Aether wurde nun, um das Ammoniak darauf einwirken zu lassen, in Alkohol gelöst, und in einer verschlossenen Flasche mit einer starken Ammoniaklösung digerirt. Nachdem die Digestion etwa einen Monat angedauert hatte, liefs sich in dem Aether eine deutliche Veränderung wahrnehmen; statt der öligen Flüssigkeit bemerkte man jetzt eine voluminöse, einigermafsen körnige Substanz, aus welcher sich Gasblasen entwickelten. Setzte man die Digestion noch länger fort, so hörte die Gasentwicklung auf und die Substanz wurde deutlicher körnig. Die Substanz wurde, als keine Reaction mehr zu bemerken war, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis alles Ammoniak entfernt war. Zur vollkommenen Reinigung liefs man sie zweimal aus Alkohol krystallisiren, worauf sie folgendes Verhalten zeigte.

Sie ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser; in kaltem Alkohol löst sie sich wenig, dagegen sehr leicht in kochendem, woraus sie sich in harten, abgerundeten, körnigen Krystallen absetzt; diese zeigen sich unter dem Mikroscope als Anhäufungen von kleinen, nadelförmigen Krystallen. Die Lösungen dieses Körpers verhalten sich gegen Reagenspapier neutral; in verdünnten Auflösungen von Ammoniak ist er unlöslich; beim Kochen mit einer Lösung von kaustischem Kali entwickelt er ammoniakalische Dämpfe, von kalten Kalilösungen wird er nicht angegriffen. Für die Analyse wurde die Substanz aus Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet; die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und Kupferdrehspänen gemacht:

	berechnet		gefunden		
C_{20}	120	60,00	59,86	59,95	60,02
H_{20}	20	10,00	9,94	9,78	10,32
N_2	28	14,00	13,85	—	—
O_4	32	16,00	—	—	—
	200	100,00.			

Ein Vergleich der durch die Analyse gefundenen mit den berechneten Resultaten zeigt, dafs die analysirte Verbindung das neutrale Amid der Fettsäure war.

Die ammoniakalische Mutterlauge und das Waschwasser wurden auf dem Wasserbad bis auf ein kleines Volum eingedampft und diesem Salzsäure zugesetzt; man erhielt einen reichlichen Niederschlag, der filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Der Niederschlag wurde dann in einer verdünnten Ammoniaklösung aufgelöst und filtrirt, um eine kleine Portion des Amids der Fettsäure davon zu trennen. Darauf wurde die Lösung mit Salzsäure wieder gefällt, filtrirt und der Niederschlag bis zur Entfernung aller Salzsäure ausgewaschen; zuletzt liefs man die Substanz aus Wasser krystallisiren. Aus seiner wässerigen Lösung wird dieser Körper in abgerundeten und äufserlich dem Amid der Fettsäure sehr ähnlichen Körnern abgeschieden. Er ist in Alkohol und kochendem Wasser sehr leicht löslich und seine Lösungen reagiren sauer. Die Analyse gab folgende Resultate :

	berechnet		gefunden	
C_{20}	120	59,70	59,61	59,68
H_{19}	19	9,45	9,48	9,59
N	14	6,96	6,70	—
O_6	48	23,89	—	—

Diese Resultate stimmen genau mit der Zusammensetzung der Aminsäure der Fettsäure, der Fettaminsäure überein.

Die Fettaminsäure sieht im trockenen Zustande dem Amid der Fettsäure sehr ähnlich, allein sie unterscheidet sich von demselben durch ihre leichte Löslichkeit in verdünnter Ammoniakflüssigkeit; beim Kochen mit kaustischem Kali entweichen ammoniakalische Dämpfe. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der sich in Salpetersäure und in einem Ueberschufs von Ammoniak wieder löst; auch mit essigsaurem Bleioxyd erhält man einen Nieder-

schlag; mit den alkalischen Erden giebt die Fettaminsäure keine Fällung. Da ich nur wenig von dieser Substanz hatte, so konnte ich ihre Salze nicht untersuchen.

Ich schliefse aus den Resultaten dieser Analysen, dafs die Fettsäure als eine zweibasische Säure mit der Formel $C_{20}H_{16}O_6$, 2 HO, betrachtet werden mufs, und dafs der auf die oben beschriebene Weise dargestellte Aether in Wirklichkeit eine Mischung des sauren Aethers mit dem neutralen ist. In diesem Fall läfst sich die Einwirkung des Ammoniaks auf die beiden Aether leicht erklären; wir hätten dann für die Bildung des Amids der Fettsäure :

$$C_{20}\,H_{16}\,O_6,\ 2\,C_4\,H_5\,O + 2\,NH_3 = C_{20}\,H_{20}\,O_4\,N_2 + 2\,C_4H_5O,\ HO$$

und für die Bildung der Fettaminsäure :

$$C_{20}\,H_{16}\,O_6,\ {C_4\,H_5\,O \atop HO} + NH_3 = C_{20}\,H_{18}\,O_5\,N,\ HO + C_4\,H_5\,O,\ HO,$$

wobei ein Atom des Wasserstoffs der Säure durch Metalle vertretbar bleibt.

Ich fand diese Einwirkung des Ammoniaks constant, indem ich bei drei Darstellungen jedesmal das Amid der Fettsäure und Fettaminsäure erhielt.

Ueber wasserfreie Säuren, namentlich wasserfreie Benzoësäure und Essigsäure;

von *Ch. Gerhardt.*

(Briefliche Mittheilungen.)

I.

Die folgenden Resultate scheinen mir für die allgemeine Theorie der Chemie von Wichtigkeit zu seyn; sie betreffen die Constitution der organischen Säuren oder vielmehr aller Säuren. Ich habe für diese Verbindungen einen Vergleichungspunkt

gesucht, einen Körper, welcher als Typus für sie dienen könne, wie das Ammoniak für die organischen Basen. Dieser Körper ist kein anderer, als das Wasser, in dessen Molekul man aber 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff annehmen mufs. Die schönen Versuche von Williamson und von Chancel über die Aetherarten scheinen mir dieser Ansicht von der Constitution des Wassers vollkommen günstig zu seyn, und auch die folgenden Versuche sprechen dafür, die Formel des Wassers nicht HO, sondern H_2O zu schreiben *).

Ich bin von folgender Betrachtungsweise ausgegangen. Der Alkohol, der Aether, das Kaliumäthylat **) sind Wasser, in welchen Wasserstoff durch Ae ($= C_2H_5$) oder K ersetzt ist :

Wasser	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$
Alkohol	$\left.\begin{matrix} Ae \\ H \end{matrix}\right\} O$
Aether	$\left.\begin{matrix} Ae \\ Ae \end{matrix}\right\} O$
Kaliumäthylat	$\left.\begin{matrix} Ae \\ K \end{matrix}\right\} O.$

Da nun das Kaliumäthylat mit Chloräthyl, Chlorkalium und Aethyläthylat, d. h. Aether giebt, da andererseits erfahrungsgemäfs mehrere einbasische Säuren (Benzoësäure, Cuminsäure, Zimmtsäure, Anissäure u. a. nach Cahours) durch Phosphorchlorid ähnlich wie der Alkohol verändert werden, nämlich Chlorüre geben, so dachte ich, dafs mittelst eines aus einer solchen Säure sich ableitenden Chlorürs und eines Kali- oder Natronsalzes derselben Säure sich ein neutraler, dem Aether entsprechender Körper erhalten lassen müsse, mit andern Worten, dafs ich eine wasserfreie Säure erhalten müsse, wie denn der Aether selbst Alkohol weniger Wasser ist.

*) Die folgenden Formeln in dieser Abhandlung lassen sich leicht in die gebräuchlichere Schreibweise übersetzen, wenn man berücksichtigt, dafs in ihnen, für $H = 1$, $K = 39$, $C = 12$ und $O = 16$ ist. D. R.

**) Die durch Einwirkung von Kalium auf wasserfreien Alkohol entstehende Verbindung. D. R.

Der Versuch gelingt vollkommen mit Chlorbenzoyl und benzoësaurem Natron. Trocknet man das letztere Salz, mischt man es mit einem äquivalenten Gewicht Chlorbenzoyl und erwärmt man die Mischung in einem Sandbad auf 130°, so bildet sich eine farblose Lösung, und bei einer um einige Grade höheren Temperatur scheidet sich Chlornatrium aus. Die Einwirkung ist dann beendigt; es entwickelt sich keine Spur Gas und der so heftige Geruch des Chlorbenzoyls verschwindet vollständig. Das in kaltem Wasser vertheilte und mit kohlensaurem Natron gewaschene Product giebt eine weifse, geruchlose Substanz, welche der Analyse zufolge *wasserfreie Benzoësäure* $C_{14} H_{10} O_3$ ist, oder Benzoyl-Benzoat, denn sie verhält sich zu der Benzoësäure, wie der Aether zum Weingeist. Schreibt man die Formel der Benzoësäure in der Art, wie oben die des Alkohols, als Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Benzoyl $C_7 H_5 O = Bz$ ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix} Bz \\ H \end{matrix}\right\} O$$

so ist die neue Verbindung offenbar

$$\left.\begin{matrix} Bz \\ Bz \end{matrix}\right\} O.$$

Die wasserfreie Benzoësäure hat folgende Eigenschaften: Sie bildet schöne schiefe Prismen, die schon bei 33° schmelzen, ohne Zersetzung flüchtig sind, in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether löslich sind; die Lösungen sind vollkommen neutral. Löst man die wasserfreie Säure in heifsem Alkohol, so scheidet sie sich bei dem Erkalten in Form eines Oeles ab, welches lange Zeit flüssig bleibt; dasselbe tritt ein, wenn man die Säure destillirt, und im letzteren Falle bleibt sie manchmal selbst stundenlang flüssig. Kaltes Wasser wirkt darauf nicht ein, aber siedendes Wasser verwandelt sie allmälig in gewöhnliche Benzoësäure; diese Umwandlung wird in wenigen Augenblicken durch siedende Ammoniakflüssigkeit hervorgebracht.

Der Alkohol selbst verwandelt mit der Zeit die wasserfreie Benzoësäure in Benzoëäther; das Benzoyl wird in diesem Falle durch Aethyl ersetzt.

Nach diesem Erfolge mit Chlorbenzoyl und benzoësaurem Natron habe ich ähnliche Versuche angestellt mit andern Chlorüren und andern Salzen, wobei ich stets dieselbe Zersetzungsweise mit bemerkenswerther Schärfe und Schnelligkeit eintreten sah. Ich habe mich dabei nicht darauf beschränkt, die Chlorüre und die Salze, die sich von derselben Säure ableiten, anzuwenden; ich nahm z. B. Chlorbenzoyl und salicylsaures, cuminsaures, zimmtsaures, essigsaures u. a. Kali. Ich erhielt so Benzoyl-Salicylat, -Cuminat, -Cinnamat u. a. Die Producte sind meistens feste, leicht schmelzbare Körper, oder Oele, die schwerer sind als Wasser, geruchlos; sie verwandeln sich bei Einwirkung von Alkalien sehr rasch in derselben Weise, wie die wasserfreie Benzoësäure oder wie die Aetherarten. Feucht der Destillation unterworfen verwandelt sich Benzoyl-Salicylat in Salicylsäure und einen neutralen, in Nadeln krystallisirbaren Körper, der bei etwa 72° schmilzt, dessen Dampf einen starken Geruch nach Geranien hat, und dessen Zusammensetzung durch $C_{14} H_{10} O_2$ ausgedrückt wird. Dieses ist offenbar das eigentliche Benzoyl (entsprechend H_2, nämlich Bz Bz); schmelzendes Kali verwandelt es in benzoësaures Salz. Ich glaube, dafs dieses dieselbe Verbindung ist, welche schon Ettling bei der Einwirkung der Wärme auf benzoësaures Kupferoxyd erhalten hatte.

Ich setze diese Untersuchungen eifrig fort, welche eine reiche Ernte interessanter Thatsachen versprechen. Ich glaube auch die *wasserfreie Essigsäure* erhalten zu haben, durch die Einwirkung von Benzoyl-Acetat auf essigsaures Kali, aber ich habe sie noch nicht hinlänglich rein für die Analyse erhalten.

Wenn es erlaubt ist, jetzt schon aus meinen Resultaten einige allgemeine Schlufsfolgerungen zu ziehen, so möchte ich hervorheben, dafs dadurch die Art von Privilegium aufgehoben wird, welches man bisher den wenigen unter dem Namen der Alkohole zusammengestellten Verbindungen zugestanden hat. Die Alkohole und die wasserhaltigen Säuren sind offenbar Körper derselben Art, gerade so wie die Aetherarten und die wasserfreien Säuren Körper derselben Art sind. Die Alkohole, die Säuren, die Aetherarten, die Salze, die wasserfreien Säuren (ich möchte selbst sagen auch die Aldehyde) lassen sich auf dieselbe allgemeine Formel zurückführen, auf die Formel des Wassers, in welcher 1 oder 2 Atome Wasserstoff ersetzt sind durch einfache Metalle:

Kalihydrat $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ Kali $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$

oder durch Kohlenwasserstoffe (Aethyl, Methyl, Phenyl u. a.):

Alkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aether $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$

oder durch sauerstoffhaltige Gruppen (Benzoyl, Cumyl u. a.):

Benzoësäure $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Benzoësäure $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$.

Man sieht, wie meine Schreibart sich gut zur Hervorhebung dieser Analogien eignet, und ich bin überzeugt, dafs man sie zuletzt annehmen wird. Ich sehe nicht ein, wefshalb man den verdoppelten Formeln den Vorzug geben sollte.

Paris, den 14. April 1852.

II.

Die Entdeckung der wasserfreien Essigsäure bestätigt sich. Ich erhalte sie aus Chlorbenzoyl und geschmolzenem essigsaurem Kali. Die Einwirkung geht im Sandbad schnell vor sich; es bildet sich zuerst Chlorkalium und eine Substanz, die wahr-

scheinlich Benzoyl-Acetat ist. Aber die Einwirkung bleibt nicht hierbei stehen; erwärmt man die Mischung etwas über die Temperatur, bei welcher die beiden erstgenannten Körper auf einander einwirken, namentlich wenn man einen Ueberschufs von essigsaurem Kali angewendet hat, so destillirt eine vollkommen farblose, sehr leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit über, welche einen äufserst starken, dem des Eisessigs ähnlichen, aber stärkeren und zugleich an das der Weifsdornblüthen erinnernden Geruch besitzt. Diese Flüssigkeit ist *wasserfreie Essigsäure* :

$$C_4 H_6 O_3 = \left.\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}\right\} O.$$

Ich fand darin 46,87 pC. Kohlenstoff und 5,95 Wasserstoff; die Rechnung verlangt 47,05 Kohlenstoff und 5,88 Wasserstoff (die krystallisirte Essigsäure enthält 40,0 pC. Kohlenstoff und 6,6 Wasserstoff).

Die wasserfreie Essigsäure kocht constant bei 137°. Sie ist schwerer als Wasser, und mischt sich bei dem Eingiefsen in diese Flüssigkeit nicht sogleich damit; sie sinkt darin in ölartiger Form unter, und man mufs lange umrühren, damit bei gewöhnlicher Temperatur Lösung eintrete. Warmes Wasser verwandelt sie sogleich in gewöhnliche Essigsäure.

Es scheint mir unzweifelhaft, dafs zuerst (durch doppelte Zersetzung des Chlorbenzoyls und des essigsauren Kalis) Chlorkalium und Benzoyl-Acetat entstehen, welches letztere bei einem Ueberschufs von essigsaurem Kali benzoësaures Kali und wasserfreie Essigsäure bildet. Ich finde in der That in dem Rückstand eine erhebliche Menge von benzoësaurem Kali.

Paris, den 19. April 1852.

Ueber die unorganischen Bestandtheile des Weinstocks; nach *Berthier* *).

Ein Weinstock (Varietät *Gamay*), der 6 bis 7 Jahre alt und auf sandigem Boden gewachsen war, wurde im October 1850 abgeschnitten. Das Holz und die Blätter, zusammen mit dem im Sommer abgeschnittenen, wog nach 5monatlichem Trocknen an der Luft 450 Grm., und gab 26,5 Grm. (nach Abzug des Sandes) Asche *A*. Die Trauben gaben 2,96 Grm. Asche *B*. Diese Aschen enthielten :

	Asche *A*.		Asche *B*.	
	26,5	100	2,96	100
	enthalten		enthalten	
Schwefels. Kali	1,17	4,40	0,15	5,0
Chlorkalium	0,60	2,20	0,08	2,7
Kohlens. Alkalien	4,28	16,40	1,33	44,4
„ Kalk	13,17	49,82	0,30	10,5
„ Magnesia	1,02	3,85	0,36	12,5
Phosphors. Kalk	4,18	15,70	0,70	23,5
„ Eisen	0,51	1,83	—	—
Kieselerde	1,57	5,80	0,04	1,4
	26,50	100,00	2,96	100,0.

Die Körner rother Trauben ergaben 2 pC. (der lufttrocknen Substanz) Asche von folgender procentischer Zusammensetzung :

Schwefels. Kali	3,5
Chlorkalium	1,5
Kohlens. Alkalien	13,5
Phosphors. Kalk	50,0
Kohlens. Kalk	17,5
Kohlens. Magnesia	14,0
	100,0.

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIII, 249.

Berthier verglich ferner die Zusammensetzung der Asche *A* von lebenden Blättern mit der der Asche *B* von abgestorbenen, indefs noch grünen Blättern. Erstere enthielten 2,1 pC. der frischen, 8,4 pC. der lufttrocknen Substanz an Asche; letztere 3,78 der frischen, 11,34 der lufttrocknen Substanz an Asche:

	Asche *A*	Asche *B*
Schwefels. Kali	7,0	2,29
Chlorkalium	0,8	1,41
Kohlens. Alkalien	7,2	5,12
Kohlens. Kalk	51,0	62,62
Kohlens. Magnesia	3,4	8,66
Phosphors. Kalk	15,3	13,27 (Phosphors. Kalk und Eisen zusammen)
Phosphors. Eisen	5,1	
Kieselerde	10,2	6,63
	100,0	100,00.

100 Gewichtstheile einer *weifsen* Traube (Gutedel) gaben:

	4,2 Stiele mit	22,0 feuchte Trestern mit	73,8 filtr. Saft mit	100 ganze Traube enthalten
Alkalisalze	0,020	0,060	0,100	0,180
Phosphors. Kalk	0,014	0,030	0,047	0,091
Kohlens. Kalk	0,026	0,012	0,035	0,073
Kohlens. Magnesia	—	0,008	0,012	0,020
Asche	0,060	0,110	0,194	0,364
	= 1,43 pC.	= 0,50 pC.*)	= 0,26 pC.	

100 Gewichtstheile einer *blauen* Traube gaben:

	3,6 Stiele mit	24,0 feuchte Trestern mit	72,4 filtr. Saft mit	100 ganze Traube enthalten
Alkalisalze	0,020	0,060	0,154	0,234
Phosphors. Kalk	0,014	0,030	0,072	0,116
Kohlens. Kalk / Kohlens. Magnesia	0,026	0,020	0,072	0,118
Asche	0,060	0,110	0,298	0,468
	= 1,7 pC.	= 0,46 pC.*)	= 0,4 pC.	

*) Berthier berechnet den Procentgehalt der feuchten Trestern an Asche zehnmal so grofs. D. R.

Ueber Paralbumin und Metalbumin;
nach *J. Scherer*.

Als *Paralbumin* bezeichnet Scherer *) eine eiweifsartige Substanz, die er wiederholt in der Flüssigkeit von Hydrops Ovarii auffand. Die Flüssigkeit war schwach alkalisch, viscid und fadenziehend; sie mischte sich ziemlich leicht mit Wasser. Salpetersäure gab damit eine reichliche, im Ueberschufs der Säure unlösliche Fällung, Salzsäure nur bei Zusatz einer gröfseren Menge derselben eine schwache Trübung, Essigsäure war ohne Einwirkung. Mit Ferrocyankalium gab die durch Essigsäure oder Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag. Chromsäure, Quecksilberchlorid, basisch-essigsaures Bleioxyd und Gallustinctur gaben starke Fällungen. Bei dem Kochen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit entstand schwache Trübung; bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zu der kochenden Flüssigkeit trübte sie sich stark und es bildeten sich geronnene Flocken, aber die Flüssigkeit wurde dabei nicht klar und filtrirbar. Aufser letzterer Eigenthümlichkeit, welche den hier vorhandenen eiweifsartigen Körper vom gewöhnlichen Albumin unterscheidet, fand Scherer noch, dafs der aus jener Flüssigkeit durch Alkohol gefällte reichliche flockig-körnige Niederschlag in Wasser von 35° vertheilt innerhalb einiger Stunden sich fast vollständig wieder auflöste; die so erhaltene Lösung zeigte wiederum die oben angegebenen Reactionen.

Metalbumin nennt Scherer **) eine andere eiweifsartige Substanz, welche er in einer durch Paracentese entleerten Flüssigkeit fand. Diese Flüssigkeit war schleimig-zähe und dick-

*) Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg, 1851, Bd. II, S. 214.

**) Daselbst, S. 278.

flüssig, und mischte sich nur schwierig, aber ohne Trübung, mit Wasser. In der verdünnten Flüssigkeit brachte Salzsäure oder Essigsäure keine Veränderung hervor; Ferrocyankalium gab in der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit weder Trübung noch Fällung, in der mit Salzsäure angesäuerten nur langsam eine Trübung ohne Niederschlag. Chromsäure gab erst nach einiger Zeit ein gelbes Coagulum; Quecksilberchlorid und Gallustinctur gaben eine reichliche Fällung. Das durch Weingeist in der nicht verdünnten Flüssigkeit hervorgebrachte faserige Coagulum löste sich bei Digestion mit destillirtem Wasser vollständig auf. Bei dem Sieden der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit wurde dieselbe getrübt; bei Zusatz von Essigsäure während des Kochens trat nur Trübung, aber keine flockige Coagulation ein. Durch die Löslichkeit des durch Alkohol hervorgebrachten Niederschlags in Wasser unterscheidet sich die hier vorhandene eiweifsartige Substanz von dem gewöhnlichen Albumin; von diesem und dem Paralbumin dadurch, dafs sie durch Essigsäure und Ferrocyankalium nicht gefällt wird; von dem Schleimstoff dadurch, dafs sie durch Essigsäure nicht gefällt wird.

Ausgegeben den 5. Mai 1852.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXII. Bandes zweites Heft.

Darstellung des Magnesiums auf electrolytischem Wege;

von *R. Bunsen.*

Geschmolzenes Chlormagnesium wird so leicht durch den Strom zersetzt, dafs man daraus in kurzer Zeit mit wenigen Kohlenzinkelementen einen mehrere Gramm schweren Metallregulus erhalten kann.

Zur Darstellung des Chlormagnesiums wendet man am besten die bekannte, von Liebig vorgeschlagene Methode an. Will man gröfsere Mengen auf einmal bereiten, so ist es nöthig, besondere Sorgfalt auf das Austrocknen der Salmiakmischung zu verwenden. Selbst wenn man bis zur beginnenden Sublimation des Salmiaks erhitzt hat, mufs die zusammengebackene Masse noch einmal pulverisirt, und von Neuem erhitzt werden, um vor dem Glühen jede Spur des noch mechanisch zurückgehaltenen Wassers zu entfernen. Versäumt man diese Vorsicht, so erleidet man einen erheblichen Verlust durch Bildung von basischem Chlormagnesium. Derselben Gefahr ist man ausgesetzt, wenn die Mischung in das schon gebildete wasserfreie Chlormagnesium portionenweise eingetragen wird, wobei schon die Feuchtigkeit der Luft und des Brennmaterials die Bildung der basischen, schwer schmelzbaren Verbindung veran-

lassen kann. Es ist daher am besten, die gesammte Salmiakmischung in einem bedeckten Gefäfse auf einmal zu glühen. Der Mangel eines gröfseren Platinkessels läfst sich bei dieser Operation dadurch ersetzen, dafs man eine kleinere, ungefähr 8 Unzen Wasser fassende Platinschale so tief in einen grofsen hessischen Schmelztiegel einsenkt, bis deren Rand die Wandungen des Tiegels etwas oberhalb seiner Bodenwölbung berührt. Wird ein solcher Tiegel bis zu seinem Rande mit Chlormagnesiummischung angefüllt, und dann wohlbedeckt einer starken Glühhitze ausgesetzt, so sammelt sich das gebildete Chlormagnesium in der Platinschale an, ohne dafs man eine erhebliche Verunreinigung von Chloraluminium und Chlorsilicium zu befürchten hat, weil der Inhalt des Tiegels sehr bald zu einer compacten Masse zusammensintert, die von der Platinschale getragen wird, und vor der Berührung mit den Thonwänden des Tiegels in Folge eines durch Verdampfung entstandenen Zwischenraums geschützt bleibt. Auf diese Art lassen sich leicht 6 bis 8 Unzen Chlormagnesium auf einmal darstellen.

Als Zersetzungszelle dient ein ungefähr 3½ Zoll hoher und 2 Zoll weiter Porcellantiegel Fig. 1, der durch ein bis zu seiner halben Tiefe hinabreichendes Diaphragma a a in zwei Hälften getheilt ist, in deren einer das abgeschiedene Chlor aufsteigt, und von dem in der andern abgesetzten Magnesium fern gehalten wird. Das Diaphragma läfst sich aus einem dünnen Porcellandeckel herstellen, den man vermittelst eines Schlüsseleinschnitts wie Glas leicht brechen, und in die passende Gestalt bringen kann. Der Tiegel wird mit dem aus einem gewöhnlichen Ziegelstein gefeilten doppelt durchbohrten Deckel Fig. 2 bedeckt, durch welchen die beiden Pole c c gesteckt sind. Man feilt diese Pole aus derselben Masse, woraus die Cylinder der Zink-

Fig. 1.

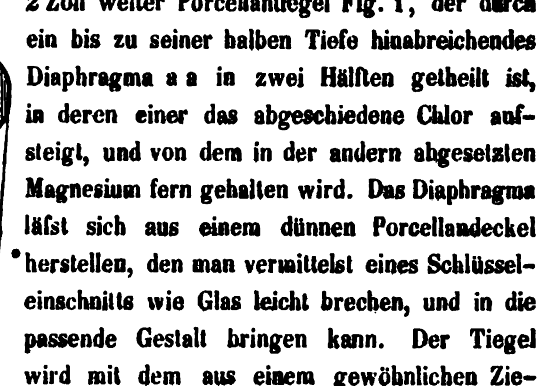
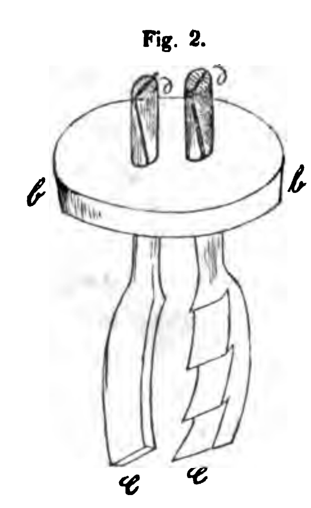


Fig. 2.



kohlenketten gefertigt werden; diefs gelingt ohne Schwierigkeit, da diese Kohlenmasse eine solche Beschaffenheit besitzt, dafs sie sich bohren, drechseln, feilen, und selbst mit Schraubengewinden versehen läfst. Zur Befestigung der Kohlenpole im Deckel dienen die Kohlenkeile d d, zwischen welche man auch die beiden Platinstreifen zur Zu- und Ableitung des Stromes einklemmt. Die sägeförmigen Einschnitte am negativen Pol sind zur Aufnahme des reducirten Metalls bestimmt, welches in Gestalt eines Regulus darin haften bleibt. Ohne diese Vorrichtung würde dasselbe in der specifisch schwereren Flüssigkeit aufsteigen, und an der Oberfläche theilweise wieder verbrennen. Man beginnt den Versuch damit, dafs man den Tiegel sammt seinem Deckel und den darin befestigten Polen bis zum Rothglühen erhitzt, mit geschmolzenem Chlormagnesium bis an den Rand vollgiefst, und dann die Kette in dem soeben angedeuteten Sinne schliefst. Um aber die zu jeder Zeit des Versuchs reducirte Menge Magnesium bestimmen, und den Gang der Operation verfolgen zu können, mufs die Stromstärke vermittelst einer eingeschalteten Tangentenboussole von Zeit zu Zeit beobachtet werden. Nennt man den Radius des Boussolenringes in Millimetern gemessen R, T die absolute Intensität der horizontalen Componente des Erdmagnetismus, und φ den Ablenkungswinkel der Nadel, so ist bekanntlich die absolute Intensität des Stromes $J = \frac{R\,T}{2\,\pi} \operatorname{tg} \varphi$. Ist ferner w das electrochemische Aequivalent des Wassers, d. h. die in Milligrammen ausgedrückte Wassermenge, welche in der Secunde

durch die Stromeinheit zersetzt wird, so ist die in der Zeit t durch den Strom J zersetzte Wassermenge $\frac{w\,t\,R\,T}{2\,\pi}\operatorname{tg}\varphi$. In diesem Ausdrucke ist T je nach der Zeit und dem Orte der Beobachtung variabel, und bedarf daher einer besondern Bestimmung. Da aber das electrochemische Aequivalent des Wassers mit grofser Schärfe ermittelt ist, so läfst sich mit Hülfe desselben der Werth von T, oder die Intensität des horizontalen Theiles des Erdmagnetismus durch einen einfachen Versuch leicht finden, bei welchem man nur die Wassermenge W zu bestimmen hat, welche ein mit der Weber'schen Tangentenboussole gemessener Strom in der Zeit t zersetzt. Aus der Gleichung $W = \frac{w\,t\,R\,T}{2\,\pi}\operatorname{tg}\varphi$ ergiebt sich dann der Werth

$$T = \frac{2\,\pi}{w\,R} \cdot \frac{W}{t\operatorname{tg}\varphi}.$$

Ich habe mich zur Bestimmung dieses T desselben Apparates bedient, mit welchem Dr. Casselmann *) das electrochemische Aequivalent des Wassers in meinem Laboratorium ermittelt hat. Diese Vorrichtung besteht in einem wägbaren, nur etwa 40 Grm. schweren Wasserzersetzungsapparat, dessen Gase durch ein mit Schwefelsäure gefülltes Trockenrohr entweichen, durch welches man zugleich das nach dem Versuche zurückbleibende Knallgas aussaugt, und mittelst einer seitlich in den Apparat mündenden Röhre durch trockene atmosphärische Luft ersetzt.

Um eine catalytische Wiedervereinigung des abgeschiedenen Knallgases zu vermeiden, befinden sich die Platinelectroden von kleinen für freie Gase impermeabelen Leinwandsäckchen dergestalt umhüllt, dafs jede derselben stets nur von dem an

*) W. Th. Casselmann, über die Kohlenzinkkette. Inauguraldissertation. Marburg 1843.

ihr abgeschiedenen Gase umgeben bleibt. Die absolute Intensität der horizontalen Componente des Erdmagnetismus wurde mit Zugrundelegung des von Casselmann zu 0,009371 bestimmten electrochemischen Aequivalents aus den nachstehenden zwei Versuchen im Auditorium des hiesigen alten chemischen Instituts an dem zu den electrolytischen Versuchen bestimmten Platze ermittelt:

Zeit in Minuten	Versuch I. Ablenkung der Tangentenboussole	Versuch II. Ablenkung der Tangentenboussole
0	25° 38′	26° 57′
1	24° 58′	26° 17′
2	24° 38′	25° 52′
3	24° 28′	25° 50′
4	24° 23′	25° 50′
5	24° 18′	25° 50″
6	24° 3′	26° 0′
7	23° 58′	26° 5′
8	23° 53′	26° 10′
9	23° 53′	26° 20′
10	23° 53′	26° 30′
11	23° 53′	26° 30′
12	23° 58′	26° 35′
13	23° 58′	26° 50′
14	23° 58′	27° 0′
15	24° 3′	27° 10′
16	24° 13′	27° 20′
17	24° 18′	27° 30′
18	24° 23′	27° 40′
19	24° 23′	27° 50′
20	24° 28′	27° 55′
Corrig. Zeit in Secunden	Mittlere Ablenkung	Mittlere Alenkung
1197,5	24° 10′,7	26° 37′,7.

Die mittlere Ablenkung ist aus dem Mittel je zweier auf einander folgenden Beobachtungen berechnet, wobei die im Momente der Schliefsung der Kette nicht mefsbare Ablenkung der Nadel durch Interpolation eingeschaltet ist. Die mit einer guten Taschenuhr gemessene Zeit wurde nach einem Chronometer der hiesigen Sternwarte corrigirt. W oder die zersetzte Wassermenge betrug für Versuch I 0g,2700, und für Versuch II

0^{g},2984. Der Radius des Boussolenringes war 201,5 Mm. Aus diesen Elementen ergiebt sich die gesuchte magnetische Intensität für I 1,671 und für II 1,653 oder im Mittel 1,662. Nach einem auf dieselbe Weise, übrigens unter sehr ungünstigen Umständen im Freien angestellten Versuche ergab sich die absolute Intensität für Breslau zu 1,878. Der grofse Unterschied der obigen Zahlen von dieser hat seinen Grund in dem Umstande, dafs die Bestimmung der ersteren in der Nähe der zu den Zersetzungsversuchen aufgestellten eisernen Oefen und namentlich nicht fern von einer grofsen eisernen Ofenröhre angestellt wurde, die bekanntlich eine nicht viel geringere Einwirkung ausüben mufste, wie eine ihrem Volumen gleiche massive Eisenmasse. Der Ausdruck zur Berechnung der absoluten Intensität des Stromes wird daher für den Beobachtungsort $J = 53{,}3 \operatorname{tg} \varphi$. Daraus ergiebt sich dem electrolytischen Gesetze zufolge die in der Zeit t reducirte Menge Magnesium in Milligrammen

$$M = \frac{150 \times 0{,}009371 \times 53{,}3}{112{,}5} t \operatorname{tg} \varphi = 0{,}6659 \, t \operatorname{tg} \varphi,$$

worin 150 das Atomgewicht des Magnesiums und 112,5 das des Wassers ist.

Als Beispiel mag hier ein Versuch Platz finden, bei dem der Strom von 10 Kohlenzinkelementen gegen zwei Stunden wirksam war :

Beobachtete Zeit	Ablenkungswinkel φ	tg φ im Zeitintervall 300''	Millig. Mg in der Zeit 300'' reduc.
8h 15'	43° 30'		
„ 20'	42° 20'	0,9298	185,7
„ 25'	40° 30'	0,8821	176,2
„ 30'	39° 20'	0,8366	167,1
„ 30'	45° 40' *)		
„ 35'	45° 10'	1,0146	202,7
„ 40'	44° 30'	0,9942	198,6
„ 45'	44° 0'	0,9742	194,6
„ 50'	43° 10'	0,9517	190,1
„ 55'	42° 30'	0,9270	185,2
9h 0'	42° 10'	0,9110	182,0
„ 5'	42° 10'	0,9057	180,9
„ 10'	41° 40'	0,8978	179,3
„ 15'	41° 10'	0,8821	176,2
„ 20'	41° 0'	0,8718	174,2
„ 25'	41° 20'	0,8744	174,6
„ 30'	41° 0'	0,8744	174,6
„ 35'	41° 0'	0,8693	173,7
„ 40'	41° 0'	0,8693	173,7
„ 45'	40° 40'	0,8642	172,6
„ 50'	40° 20'	0,8540	170,6
„ 55'	39° 50'	0,8416	168,1
10h 0'	39° 40'	0,8317	166,1
„ 5'	39° 30'	0,8268	165,1
„ 10'	39° 20'	0,8219	164,2

Die dieser Stromquantität entsprechende Menge reducirten Magnesiums beträgt daher 4,096 Grm. Der wirklich erhaltene Regulus wog aber mit Einschlufs der kleinern abgeschiedenen Metallkörner nur 2,450 Grm., also ungefähr ⅗ der theoretischen Menge. Diese Differenz mufs aufserordentlich gering erscheinen, wenn man erwägt, dafs ein Theil des reducirten Metalls als feinzertheiltes Pulver im Chlormagnesium zurückbleibt, ein anderer Theil aber auf Kosten des an der Anode abgeschiedenen Chlors wieder verbrennt.

---

*) Die plötzliche Zunahme der Stromstärke wurde durch Beseitigung eines Leitungswiderstandes bewirkt, welcher bei der Aufstellung der Kette zufällig unbeachtet geblieben war.

Das erhaltene Metall ist auf dem frischen Bruch je nach der Art seiner Zertrümmerung bald schwach krystallinisch grofsblätterig, bald feinkörnig, selbst fadig; im ersteren Falle silberweifs und sehr glänzend, im letzteren mehr blaulichgrau und matt. Seine Härte steht der des Kalkspaths nahe. Schon eine mäfsige Rothglühhitze reicht zu seiner Schmelzung hin. An trockner Luft ist es vollkommen unveränderlich und verliert seinen Glanz an der Oberfläche nicht, an feuchter dagegen überzieht es sich bald mit einer Schicht von Magnesiahydrat. Bis zum Glühen erhitzt entzündet es sich an der Luft, und verbrennt mit einem intensiven blendendweifsen Lichte zu Magnesia. Die Lichtentwickelung bei der Verbrennung in Sauerstoff ist von ungewöhnlicher Intensität. Ein 0,1 Grm. schweres Stück in dem Gase verbrannt, gab einen Lichtglanz, welcher dem von ungefähr 110 Wachskerzen gleich kam. Da die Oberfläche des verbrennenden Metalls nur klein, die des wirksamen Theils der Kerzenflamme aber wenigstens 6- bis 8mal gröfser war, so kann man annehmen, dafs die Lichtintensität des in Sauerstoff verbrennenden Magnesiums die einer Kerzenflamme um mehr als das Fünfhundertfache übertrifft. Das Metall zersetzt reines kaltes Wasser nur langsam, säurehaltiges aber sehr schnell. Auf wässerige Salzsäure geworfen, entzündet es sich auf Augenblicke. Concentrirte Schwefelsäure löst es nur schwierig. Durch ein Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird es sogar in der Kälte gar nicht angegriffen. In Chlorgas verbrennt es nach vorgängiger Erhitzung, in Bromgas ebenfalls, aber schwieriger. Die Verbrennungen in Schwefeldampf und Joddampf gehen mit grofser Lebhaftigkeit vor sich Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde ein ungefähr 1 Grm. schwerer Regulus in kleinere Stücke zerschlagen, und die Wägung unter Steinöl, das längere Zeit mit Kalium in Berührung gestanden hatte, und dessen specifisches Gewicht zuvor genau ermittelt war, vorgenommen.

Der Versuch gab bei + 5° C. 1,7430. Berechnet man daraus das Atomvolumen des Magnesiums, so findet man es genau doppelt so grofs, als das des Nickels, nämlich 86 statt 43. Das durch Electrolyse abgeschiedene Metall liefs sich leicht feilen, bohren, sägen und etwas plattschlagen, zeigte aber eine kaum gröfsere Ductilität als Zink bei gewöhnlicher Temperatur, während das durch Kalium reducirte Magnesium bekanntlich sehr dehnbar ist, und sich zu dünnen Plättchen aushämmern läfst. Diese Verschiedenheit rührt daher, dafs das mit Kalium reducirte Magnesium etwas von diesem Metall zurückhält, dem auf electrochemischen Wege erhaltenen aber fast immer eine kleine Menge Aluminium und Silicium beigemengt zu seyn pflegt.

Nach der Leichtigkeit, mit welcher das Magnesium durch den Strom abgeschieden wird, hätte man erwarten sollen, dafs sich auch Barium, Calcium und Strontium auf demselben Wege würden darstellen lassen. Allein die Zersetzungen der Chlorüre und Jodüre dieser Metalle bieten sehr sonderbare Erscheinungen und Schwierigkeiten dar, auf die ich in einer späteren Arbeit zurückkommen werde.

Breslau, den 26. März 1852.

Metallreductionen durch Phosphor und Schwefel; von *W. Wicke.*

In Bezug auf die im Bd. LXXIX, S. 126 dieser Annalen angeführte Beobachtung von Wöhler, dafs Phosphor in Combination mit Kupfer einen electrischen Strom erregt, habe ich folgende Versuche gemacht:

1. In eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde eine mit einem Streifen von Silber umwundene Phosphorstange gestellt. Im ersten Augenblick bedeckten sich

Silber und Phosphor mit einer schwärzlichen Haut; später begann auf dem Silberstreifen Silber warzenförmig reducirt zu werden, und nach Verlauf von einigen Wochen war der Silberstreifen, auch entfernt von dem unmittelbaren Contact mit dem Phosphor, mit einer äufserst glänzenden Decke von krystallinischem Silber überkleidet. Die Form der Krystalle war nicht zu bestimmen, da sie so innig verwachsen waren, dafs das ganze reducirte Silber als ein compacter Ueberzug mit polirter Fläche von dem Silberstreifen abgelöst werden konnte. Der Phosphor hatte sich nur oberflächlich mit einer dünnen Lage von dunklem Phosphorsilber bedeckt und war im Innern unverändert. Das Silber drückt sich hierbei so scharf und mit so glänzender Oberfläche ab, dafs man dieses Verhalten vielleicht zu galvanoplastischen Abdrücken benutzen könnte.

2. Auf ähnliche Weise fand auch bei einer Combination von Phosphor und Blei in einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd die Reduction von krystallisirtem Blei auf dem Blei statt, während sich der Phosphor mit einer dünnen schwarzen Haut belegte. Indessen war die Wirkung schwach und hörte bald ganz auf.

3. Eine Phosphorstange, als Achse in dicht eingedrücktem schwarzem Kupferoxyd stehend, beide mit Wasser bedeckt, welches die Röhre ganz erfüllte und diese luftdicht verschlossen, bewirkte allmälig die Reduction des Oxyds zu metallischem Kupfer, so dafs nach Verlauf von mehreren Wochen die noch übrige Phosphorstange sich von einer Kapsel von krystallinischem Kupfer umgeben fand, an welchem mit blofsen Augen die einzelnen Krystallindividuen zu unterscheiden waren.

4. Schwefel, mit einem Streifen von Blei umwunden und in eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gelegt, bewirkte die Reduction von Blei auf dem Blei in Gestalt eines lose aufliegenden krystallinischen Ueberzugs.

5. Als in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ein mit einem blanken Kupferdraht umwundenes Stück

Schwefel gelegt wurde, bedeckte sich derselbe nach einiger Zeit an den Stellen, wo ihm das Kupfer berührte, mit einer lose aufliegenden, krystallinischen Decke von indigfarbenem Kupfersulfuret, während der Kupferdraht aufgelöst wurde. Eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd wirkte noch rascher. Dagegen fand bei Anwendung blofs von verdünnter Schwefelsäure keine Wirkung statt.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Chinidins;

von *Heinr. Gustav Leers.*

Das von F. L. Winckler *) vor einigen Jahren in einer der China Huamalies ähnlichen Rinde, sowie auch in der China Maracaibo aufgefundene *Chinidin* ist bis jetzt keiner genaueren analytischen Untersuchung unterworfen worden, obwohl diese neue Base eine zunehmende Bedeutsamkeit zu ihrer Schwester, dem Chinin, in mehrfacher Hinsicht zu gewinnen scheint.

Eine Folge der von der Regierung zu Bolivia monopolisirten Chinarindenausfuhr und der somit steigenden Preise der „China Calisaga", des Hauptmaterials der Chinafabrikation, war das Auftreten einer billigeren Chinarinde unter der Bezeichnung „*China Bogota*" **), welche vorzugsweise Chinidin in Gesellschaft von nur wenig Chinin enthält ***).

---

*) Repert. d. Pharmac. [2] XLVIII.

**) Eine Probe dieser Rinde, sowie das zu meiner Untersuchung verwendete Chinidin verdanke ich Hrn. Dr. Zimmer in Frankfurt a. M.

***) Um zu sehen, ob die China-Bogotarinde wie die anderen Chinarinden Chinasäure enthalte, wurde die feingepulverte China-Bogotarinde mit Kalkhydrat ausgekocht, und der erhaltene chinasaure Kalk mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wo eine *chinonhaltige* Flüssigkeit erhalten wurde.

Aus dieser *China Bogota* wird gegenwärtig Chinidin von mehreren Chininfabrikanten zu dem Zwecke der Vermischung mit Chinin in gröfseren Massen dargestellt. Der Gehalt an Alkaloïden in der China Bogota betrug in zwei Bestimmungen 2,61 pC. und 2,66 pC.

Eine genauere Ermittelung der chemischen Verhältnisse des Chinidins bot defshalb ein mehrfaches Interesse dar.

Vorliegende Arbeit habe ich in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Will ausgeführt. Das rohe Chinidin, so wie ich es von Hrn. Dr. Zimmer erhielt, war, obgleich schön weifs und deutlich krystallisirt, noch nicht ganz rein. Es enthielt einen nicht krystallisirbaren, gelblich-grünen, harzartigen Körper, so wie — nach dem Verhalten zu Chlorwasser und Ammoniak — auch Chinin, und wahrscheinlich noch eine dritte, an Kohlenstoff reichere Verbindung.

Zur völligen Reindarstellung der Base wurde das rohe Chinidin in Alkohol von 90 pC. aufgelöst, die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten an der Luft überlassen, wo sich aber bald eine grünlich-gelbliche, harzartige Masse an den Rändern der Gefäfse absetzte. Von den erhaltenen Krystallen wurden die schönsten herausgenommen, mit Alkohol abgewaschen und von Neuem in Alkohol aufgelöst, wo sich abermals der grünlich-gelbliche Körper absetzte. Nachdem nun nach 5- bis 6maligen Umkrystallisiren der oben erwähnte gelbe Körper nicht mehr wahrgenommen wurde, und doch der Kohlenstoffgehalt der Base als kein gleichbleibender sich erwies, so wurden die nach 5- bis 6maligem Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle fein gepulvert und so lange mit Aether geschüttelt, bis die Chininreaction auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak nicht mehr erschien und der Kohlenstoffgehalt gleichbleibend gefunden wurde.

Wird das Chinidin in Weingeist von 90 pC. gelöst, und die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so

krystallisirt es in farblosen, glasglänzenden, harten Prismen von 86° und 94° Kantenwinkel, die Flächen der Prismen sind stark gestreift; dieselbe starke Streifung zeigt sich auf den Abstumpfungsflächen der stumpferen Prismenkanten, nach den letzteren Flächen findet sehr vollkommene Spaltbarkeit statt. Die Krystalle sind an den Enden zugeschärft durch glänzende Flächen, welche unter 114° 30′ zusammenstofsen und auf die schärferen Prismenkanten aufgesetzt sind.

Die ziemlich harten Krystalle lassen sich leicht zerreiben und liefern ein schneeweifses Pulver, welches beim Reiben electrisch wird. Erhitzt man die Krystalle in einem Platintiegel über der Weingeistflamme, so behalten sie anfangs ihren Glanz und ihre Form und schmelzen ohne Zersetzung und ohne Wasserabgabe erst bei 175° zu einer klaren weingelben Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten eine weifsgraue krystallinische Masse bildet. Setzt man das Erhitzen über 175° fort, so entzündet sich die weingelbe Flüssigkeit, verbrennt mit rother hellauflodernder, stark russender Flamme, unter Entwickelung eines chinoyl- und bittermandelölartigen Geruches und Zurücklassung einer voluminösen, leicht verbrennlichen Kohle.

Der Geschmack des Chinidins ist nicht so stark bitter wie der des Chinins.

Zur Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse des Chinidins wurde dasselbe mit Wasser von 17° abgerieben und geschüttelt. 36,1 Grm. Lösung gaben nach dem Verdampfen 0,014 Grm. Chinidin bei 100° getrocknet; 1 Theil Chinidin ist also in 2580 Wasser bei 17° löslich.

42,7 Grm. einer Lösung von reinem Chinidin und Wasser von 100°, wie oben behandelt, gaben 0,023 Grm. Chinidin, = 1 Theil auf 1858 Theile Wasser bei 100°.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Chinidins in Aether wurde reines Chinidin fein zerrieben und mit Aether von 0,728 spec. Gewicht bei 17° geschüttelt; 19,4 Grm. von dieser

Lösung verdampft gaben 0,137 Grm. Chinidin als Rückstand bei 100° getrocknet, oder 100 Lösung enthalten 0,70 Chinidin. Nach Winckler lösen 100 Theile Aether 0,6923 Theile Chinidin.

In Alkohol von 0,835 spec. Gewicht löst sich das Chinidin bei 17° in 12 Theilen.

Analyse des Chinidins.

I. *Analyse des rohen Chinidins, wie es aus der Fabrik erhalten wurde.*

Es wurde fein zerrieben, dann bei 110° getrocknet bis das Gewicht ein gleichbleibendes war.

1) 0,305 Grm. rohes Chinidin, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,865 Grm. Kohlensäure und 0,216 Grm. Wasser.

2) 0,2995 Grm. rohes Chinidin, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,849 Grm. Kohlensäure und 0,213 Grm. Wasser.

	I.	II.
Kohlenstoff	77,34	77,02
Wasserstoff	7,86	7,90.

II. *Analyse des reinen Chinidins.*

Durch 4- bis 5maliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten.

1) 0,417 Grm. reines Chinidin, bei 110° getrocknet, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,1755 Grm. Kohlensäure und 0,289 Grm. Wasser.

2) 0,548 Grm. Chinidin, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,544 Grm. Kohlensäure und 0,383 Grm. Wasser.

3) 0,696 Grm. Chinidin, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,960 Grm. Kohlensäure und 0,488 Grm. Wasser.

4) 0,484 Grm. Chinidin, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 1,356 Grm. Kohlensäure und 0,337 Grm. Wasser.

Zu den folgenden Analysen wurde das durch 4- bis 5maliges Umkrystallisiren erhaltene Chinidin fein zerrieben und

so lange mit Aether geschüttelt (ungefähr 5- bis 6mal), bis die Reaction auf Chinin vermittelst Chlorwasser und Ammoniak ausblieb. Nachdem es mit Wasser ausgewaschen war, wurde es so lange bei 110° getrocknet, bis das Gewicht ein gleichbleibendes war.

5) 0,446 Grm. Chinidin, mit Kupferoxyd und geschmolzenem chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 1,252 Grm. Kohlensäure und 0,309 Grm. Wasser.

6) 0,3612 Grm. Chinidin gaben mit Kupferoxyd verbrannt 1,013 Grm. Kohlensäure und 0,254 Grm. Wasser.

7) 0,305 Grm. Chinidin, mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,215 Grm. Platin.

Erhaltene Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kohlenstoff	76,88	76,82	76,79	76,40	76,55	76,49	—
Wasserstoff	7,70	7,76	7,77	7,73	7,70	7,81	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	9,99.

Mit Zugrundelegung der Analyse der Chinidinsalze und der Atomgewichtsbestimmung der Base aus dem Platingehalt des Platindoppelsalzes berechnet sich für das Chinidin die folgende Formel :

$$C_{36} H_{22} N_2 O_2.$$

			berechnet		Mittel der Versuche
36	Aeq.	Kohlenstoff	216	76,59	76,66
22	„	Wasserstoff	22	7,80	7,74
2	„	Stickstoff	28	9,93	9,99
2	„	Sauerstoff	16	5,68	—
1	„	Chinidin =	282	100,00.	

Unterwirft man das Chinidin mit Kalihydrat und etwas Wasser der Destillation, so erhält man einen gelben ölartigen Körper, welcher alkalisch reagirt und alle Eigenschaften des Chinolins besitzt. Durch wiederholtes Waschen mit destillirtem Wasser lieferte er eine schöne gelbe ölartige Flüssigkeit, welche

auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid einen orangegelben Niederschlag gab. Nachdem derselbe vollkommen ausgewaschen war mit kaltem Wasser, wurde er in heifsem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Platinsalz in kleinen nadelförmigen orangerothen Krystallen aus. Bei 110° getrocknet gaben 0,695 Grm. Platinsalz nach dem Verbrennen 0,204 Grm. Platin = 29,35 pC. Wenn das Chinolin nach der Formel $C_{18}H_7N$ zusammengesetzt ist, bestünde das Platinsalz des Chinolins aus $C_{18}H_7N$, HCl, $PtCl_2$ und enthielte = 29,47 pC. Platin.

Wird reines Chinidin fein gepulvert und mit Chlorwasser in Berührung gebracht, so löst es sich darin auf ohne besondere Erscheinung; ebenso verhalten sich Chinin und Cinchonin gegen Chlorwasser. Setzt man nun Ammoniak zu dieser Lösung, so wird aus der Cinchoninlösung das Cinchonin weifs ausgefällt, die Chininlösung färbt sich grasgrün und die Chinidinlösung bleibt unverändert. Die Reaction auf Chinin wird durch Aether noch empfindlicher, wenn man nämlich die auf Chinin zu prüfende Substanz zuerst fein pulvert, dann mit Aether schüttelt und zu dem Aether Chlorwasser und Ammoniak setzt, wo bei der geringsten Spur von Chinin die Flüssigkeit grün gefärbt wird. Durch diese Reaction konnte man sich bei der Darstellung der Chinidinsalze auf eine sehr leichte Weise von An- oder Abwesenheit des Chinins überzeugen.

Salze des Chinidins.

Die meisten Chinidinsalze lösen sich im Allgemeinen leichter in Wasser, als die Chininsalze. In Weingeist sind sie sehr leicht löslich, in Aether fast gar nicht. Es giebt saure und neutrale Chinidinsalze, von denen nur gar wenige nicht deutlich krystallisiren, einige schöne grofse, glasglänzende Krystalle liefern. Die wässerigen Auflösungen der Chinidinsalze geben mit Kali, Natron, Ammoniak, den einfach- und den doppelt-kohlensauren

Alkalien weifse pulverförmige Niederschläge, welche bei längerem Stehen krystallinisch erscheinen und nicht löslich sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels.

Phosphorsaures Natron, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd geben weifse Niederschläge. Goldchlorid giebt einen hellgelben, Platinchlorid einen orangegelben und Palladiumchlorür einen braunen Niederschlag.

Schwefelblausaures Ammoniak fällt die Chinidinsalze weifs, Gerbsäure schmutzig gelb.

Neutrales schwefelsaures Chinidin.

Dieses Salz wurde durch Auflösen des Chinidins in verdünnter Schwefelsäure bis zur Neutralisation der Säure dargestellt. Nachdem die neutrale Auflösung im Wasserbade eingedampft war, lieferte dieselbe nach dem Erkalten sternförmig gruppirte, lange seidenglänzende Nadeln von schwefelsaurem Chinidin. Die wässerige Lösung der Krystalle des schwefelsauren Chinidins reagirte neutral. Um die Löslichkeit des Salzes festzustellen, wurden die Krystalle desselben mit Wasser von 17° fein zerrieben und einige Zeit geschüttelt. Die vollkommen gesättigte Lösung wurde aufs Filter gebracht und von der filtrirten Salzlösung wurden 43,1 Grm. zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 110° getrocknet. 43,1 Grm. Lösung gaben 0,325 Grm. schwefelsaures Chinidin. Es erfordert mithin 1 Theil schwefelsaures Chinidin 130 Theile Wasser von 17° zur Auflösung.

Von einer bei 100° gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Chinidin hinterliefsen 33,5 Grm., nach dem Verdampfen und Trocknen bei 100°, 1,904 Grm. schwefelsaures Chinidin = 1 Theil schwefelsaures Chinidin in 16 Theilen Wasser.

Das schwefelsaure Chinidin ist sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

I. 0,614 Grm. schwefelsaures Chinidin, bei 100° getrocknet, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 1,457 Grm. Kohlensäure und 0,397 Grm. Wasser.

II. 0,3485 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,828 Grm. Kohlensäure und 0,217 Grm. Wasser.

III. 0,418 Grm. Substanz gaben 0,146 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,454 Grm. Substanz gaben 0,159 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	Mittel	berechn.
Kohlenstoff	64,70	64,79	—	—	64,75	65,25
Wasserstoff	7,18	6,91	—	—	7,05	6,95
Schwefelsäure	—	—	11,99	12,02	12,01	12,08

entsprechend der Formel :

$$C_{36} H_{22} N_2 O_2, SO_3 HO.$$

Saures schwefelsaures Chinidin.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde das neutrale schwefelsaure Chinidin mit ebensoviel Säure versetzt als es schon enthielt.

Die klare, sehr saure und stark opalisirende Lösung wurde zuerst im Wasserbade eingedampft und dann unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht. Nachdem die Auflösung syrupartige Consistenz angenommen und sehr stark braungefärbt war, bildete sich erst eine krystallinische Masse von ziemlich starken, glänzenden asbestartigen Nadeln von schwachgelber Farbe. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden mit einer Mischung aus Alkohol und Aether abgespült und zwischen Filtrirpapier geprefst, ohne doch ihre gelbliche Farbe zu verlieren. Da das Salz mehremal einen bedeutenden Unterschied im Gehalt an Schwefelsäure zeigte, so ist es wahr-

scheinlich, dafs noch neutrales schwefelsaures Chinidin der Verbindung beigemengt war, wefshalb keine Analyse damit vorgenommen wurde.

Neutrales salzsaures Chinidin.

Reines Chinidin wurde fein gepulvert in Wasser vertheilt und tropfenweise so viel Salzsäure unter Erwärmen zugesetzt, bis alles Chinidin gelöst und die Auflösung auf Reagenspapier neutral reagirte Aus der, dem freiwilligen Verdunsten überlassenen Lösung krystallisirte das neutrale salzsaure Chinidin in grofsen, glasglänzenden rhombischen Prismen heraus. Die Mutterlauge gab keine Krystalle, auch nachdem sie zur Syrupsconsistenz eingedampft wochenlang in trockner Luft stand. Um die Löslichkeit des Salzes in Wasser festzustellen, wurde das krystallisirte Salz mit Wasser von 17° abgerieben und geschüttelt, bis das Wasser kein Salz mehr aufnahm. Von der filtrirten Lösung wurden 7,067 Grm. verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. Es enthielten die 7,067 Grm. Lösung 0,252 Grm. neutrales salzsaures Chinidin. Es erfordert demnach 1 Theil 27 Theile Wasser. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Aether.

I. 0,992 Grm. salzsaures Chinidin, bei 100° getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 2,349 Grm. Kohlensäure und 0,650 Grm. Wasser.

II. 0,395 Grm. Salz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,929 Grm. Kohlensäure und 0,251 Grm. Wasser.

III. 0,720 Grm. Salz gaben 0,2875 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,678 Grm. Salz gaben 0,2785 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	berechnet
Kohlenstoff	64,57	64,11	—	—	64,19
Wasserstoff	7,28	7,06	—	—	7,13
Chlor	—	—	9,95	10,16	10,54

entsprechend der Formel :

$$C_{38} H_{22} N_2 O_2, H Cl, 2 HO.$$

Saures salzsaures Chinidin.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem zu dem neutralen salzsauren Chinidin noch ebensoviel Salzsäure zugesetzt wurde, als es schon enthielt. Die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte schöne grofse, etwas gelbgefärbte Krystalle von folgender Form. Die Krystalle des sauren salzsauren Chinidins haben glasglänzende, gewölbt ausgebildete Flächen: sie sind monoklinometrisch und zeigen $\infty P . 0 P . + P \infty$; $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 95°$; $0 P : \infty P = 98°$; $+ P \infty : \infty P = 116°$; $+ P \infty : 0 P$ ungefähr $= 127°$. Die Flächen 0 P und $+ P \infty$ sind vorzugsweise ausgebildet, so dafs die Krystalle das Ansehen eines rhombischen Prismas haben, welches durch ein brachydiagonales Doma zugeschärft ist *).

Das saure salzsaure Chinidin über Schwefelsäure vollkommen getrocknet verlor bei 100° 5,8 pC. Wasser. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und in Weingeist.

I. 0,4212 Grm. salzsaures Chinidin, bei 100° getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,9005 Grm. Kohlensäure und 0,270 Grm. Wasser.

II. 0,657 Grm. Substanz gaben 0,504 Grm. Chlorsilber.

III. 0,682 Grm. Substanz gaben 0,527 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	gefunden			berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	58,30	—	—	57,93
Wasserstoff	7,12	—	—	6,97
Chlor	—	18,96	19,00	18,99

entsprechend der Formel:

$$C_{36} H_{22} N_2 O_2, 2 H Cl + 2 HO.$$

*) Vorstehende krystallographische Bestimmung verdanke ich der Gefälligkeit des Hrn. Prof. Kopp.

Chinidinplatinchlorid.

Die schönsten Krystalle des salzsauren Chinidins wurden in Wasser gelöst, die Auflösung verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und nun so lange Platinchlorid zugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Der orangegelbe Niederschlag wurde aufs Filter gebracht und so lange mit angesäuertem Wasser ausgewaschen, bis kein Platinchlorid mehr im Waschwasser war. Der bei 110° getrocknete Niederschlag wurde nun verbrannt und gab folgende Mengen Platin :

I. 0,682 Grm. Substanz gaben 0,1845 Grm. Platin.
II. 1,115 Grm. Substanz gaben 0,303 Grm. Platin.
III. 1,094 Grm. Substanz gaben 0,297 Grm. Platin.

In 100 Theilen :

	gefunden				
	I.	II.	III.	Mittel d. Versuche	berechnet
Platin	27,05	27,17	27,13	27,11	27,04.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{36}\ H_{22}\ N_2\ O_2,\ 2\ H\ Cl,\ 2\ Pt\ Cl_2 + 4\ HO.$$

Chinidinquecksilberchlorid.

Reines Chinidin wurde in Alkohol von 85 pC. unter Erwärmen gelöst, mit Salzsäure angesäuert und zu der Auflösung eine gleiche Gewichtsmenge Quecksilberchlorid in Alkohol gelöst, zugefügt. Nach dem Erkalten der Mischung krystallisirte das Chinidinquecksilberchlorid in kleinen, perlmutterartig glänzenden, schuppenförmigen Krystallen aus, welche sehr schwerlöslich sind in kaltem Wasser. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aufs Filter gebracht, vollkommen ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier geprefst; über Schwefelsäure getrocknet verloren diese bei 110° kein Wasser.

I. 0,506 Grm. Chinidinquecksilberchlorid, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,646 Grm. Kohlensäure und 0,183 Grm. Wasser.

II. 0,316 Grm. Substanz gaben 0,117 Grm. Schwefelquecksilber.

III. 0,289 Grm. Substanz gaben 0,107 Grm. Schwefelquecksilber.

IV. 0,328 Grm. Substanz gaben 0,282 Grm. Chlorsilber.

V. 0,511 Grm. Substanz gaben 0,468 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	berechnet
Kohlenstoff	34,77	—	—	—	—	34,52
Wasserstoff	4,01	—	—	—	—	3,83
Quecksilber	—	31,98	31,91	—	—	31,97
Chlor	—	—	—	22,60	22,31	22,63.

Nach obigen Zahlen würde demnach die Verbindung bestehen aus :

$$C_{38} H_{22} N_2 O_2, 2 H Cl, 2 Hg Cl.$$

Salpetersaures Chinidin.

Löst man reines Chinidin in mäfsig verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen auf, bis die Auflösung auf Reagenspapier neutral reagirt, und stellt die stark opalisirende Flüssigkeit zum Verdampfen über Schwefelsäure hin, so krystallisirt nach einiger Zeit das salpetersaure Chinidin in schönen, grofsen warzenförmigen Krusten von emailleartigem Ansehen heraus. Läfst man die Mutterlauge noch weiter verdunsten, so bildet sich auf der Oberfläche derselben eine halbkugelförmige, wachsartige weifse Masse, während die Flüssigkeit sich etwas grünlich färbt. Das salpetersaure Chinidin ist leicht löslich in Wasser.

Chlorsaures Chinidin.

Durch wechselseitige Zersetzung von neutralem schwefelsaurem Chinidin und chlorsaurem Kali wurde dieses Salz dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 90 pC. wurde

es vollkommen rein erhalten. Es bildet lange, weifse, seidenglänzende, büschelförmig gruppirte Prismen. In gelinder Hitze schmilzt es zu einer durchsichtigen Masse, explodirt aber sehr heftig bei etwas stärkerer Hitze.

Unterschwefligsaures Chinidin.

Dieses Salz wurde durch wechselseitige Zersetzung des neutralen schwefelsauren Chinidins mit unterschwefligsaurem Natron erhalten. Nach dem Erkalten der Auflösung krystallisirte das unterschwefligsaure Chinidin in feinen langen Nadeln von asbestartigem Ansehen heraus. In Wasser ist es ziemlich schwer, in Weingeist aber leicht löslich.

Flufssaures Chinidin.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde reines Chinidin fein zerrieben und in Wasser suspendirt in einen Apparat zur Entwickelung von Flufssäure gestellt; nach einiger Zeit hatte sich alles in Wasser suspendirt gewesene Chinidin zu einer klaren, stark sauren, etwas opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst. Die Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, lieferte eine, aus weifsen krystallinischen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Masse von flufssaurem Chinidin, welches sehr leicht löslich ist in Wasser. Auf Zusatz von Chlorcalcium bildete sich ein Niederschlag, der sich in Essigsäure nicht auflöste.

Essigsaures Chinidin.

Man erhält diese Verbindung, wenn man fein zerriebenes Chinidin in verdünnter Essigsäure unter Erwärmen auflöst. Nach dem Erkalten krystallisirt das essigsaure Chinidin in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln, welche sehr schwer löslich sind in kaltem Wasser. Beim Trocknen verliert das Salz sehr leicht einen Theil seiner Säure.

Ueberläfst man, nach Entfernung der ersten Krystalle, die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt ein Salz heraus, welches ein Haufwerk von halbkugelförmig gruppirten kleinen spitzen Nadeln bildet, von porcellanartigem Ansehen. Dieses Salz ist bei weitem löslicher in Wasser, als das oben erwähnte.

Oxalsaures Chinidin.

Setzt man zu einer weingeistigen Chinidinlösung unter Erwärmen so lange in Weingeist gelöste Oxalsäure, bis keine Reaction auf Reagenspapier mehr stattfindet, so scheidet sich nach dem Erkalten der Auflösung das oxalsaure Chinidin in langen, weifsen, seidenglänzenden Nadeln aus, welches sehr schwer löslich ist in Wasser. Ueberläfst man die Mutterlauge der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt aus derselben ein Salz in warzenförmigen Krusten von matt-weifsem Ansehen, welches etwas leichter löslich ist in Wasser, als das erstere Salz.

Weinsaures Chinidin.

Mit der Weinsäure bildet das Chinidin ebenfalls zwei verschiedene Salze, welche ziemlich viel Aehnlichkeit mit den oxalsauren Salzen zu haben scheinen. Beim Sättigen der Weinsäure mit Chinidin in der Siedhitze schied sich nach dem Erkalten aus der sauren Auflösung ein Salz in kleinen, perlmutterartig glänzenden Nadeln, welche sehr schwer löslich waren in Wasser. Wurde die neutrale weinsaure Chinidinlösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so erhielt man ein Salz in schönen glasglänzenden Nadeln, beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge kleine, halbkugelförmige, weifse, mattglänzende Krusten von kleinen Nadeln.

Citronensaures Chinidin.

Wurde erhalten durch Sättigen des reinen Chinidins mit reiner Citronensäure in der Siedhitze. Nach dem Erkalten

krystallisirte es aus der neutralen Auflösung des citronensauren Chinidins in kleinen, wenig glänzenden Nadeln heraus. Das Salz ist schwer löslich in Wasser.

Ameisensaures Chinidin.

Durch Sättigen der reinen wässerigen Ameisensäure mit Chinidin erhalten. Es krystallisirt in langen, schönen, seidenglänzenden Nadeln. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Buttersaures Chinidin.

Wässerige Buttersäure wurde mit einer weingeistigen Chinidinlösung gesättigt. Aus der neutralen Auflösung krystallisirte das buttersaure Chinidin in grofsen warzenförmigen Krusten von porcellanartigem Ansehen. Das Salz ist leicht löslich und riecht stark nach Buttersäure.

Baldriansaures Chinidin.

Wässerige Baldriansäure wurde mit einer weingeistigen Auflösung von Chinidin gesättigt und die neutrale Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wo sich bald das baldriansaure Chinidin in warzenförmigen Krusten, die in der Mitte einen helleren Kern von strahliger Structur haben, ausschied. Das Salz riecht stark nach Baldriansäure. Wurde die Auflösung des baldriansauren Chinidins im Wasserbade eingedampft, so färbte sich die Flüssigkeit braun, unter Abscheidung von ölartigen Tropfen und Verbreitung eines durchdringenden Geruches nach Baldriansäure.

Chinasaures Chinidin.

Reine Chinasäure in Wasser gelöst, wurde unter Erwärmen mit Chinidin gesättigt. Die neutrale Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen lieferte eine weifse seidenglänzende Masse von kleinen Nadeln. Das chinasaure Chinidin ist sowohl in Wasser, als in Weingeist leicht löslich.

Hippursaures Chinidin.

Reine Hippursäure in Weingeist gelöst, wurde unter Erwärmen mit Chinidin gesättigt. Nach dem Erkalten krystallisirte aus der neutralen Auflösung das hippursaure Chinidin in langen, seidenglänzenden Krystallen, welche das Ansehen und die Gestalt von Farrenkrautblättern hatten. Es ist leicht löslich in Wasser und in Weingeist.

Vergleicht man die Formel des Chinidins mit derjenigen des Chinins und Chinchonins, so ergeben sich folgende Beziehungen:

Chinidin	$C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2$.
Chinin	$C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_4$ (Laurent)
	$C_{20}\ H_{12}\ N\ O_2$ (Liebig).
Chinchonin	$C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2$ (Laurent)
	$C_{20}\ H_{12}\ N\ O$ (Liebig).

Das Chinidin unterschiede sich hiernach von dem Cinchonin durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Kohlenstoff bei gleichen Aequivalenten der übrigen Elemente. Eine homologe Beziehung dieser Basen — die so äufserst wahrscheinlich wäre — stellt sich hiernach nicht heraus.

Beiträge zur Kenntnifs des elastischen Gewebes;

von *H. Zollikofer*,

pract. Arzt in Carlsruhe.

In den letzten Jahren wurde die physiologische Chemie mit schätzbaren Untersuchungen verschiedener thierischer Gewebe und Secrete, sowie ihrer Zersetzungsproducte bereichert, welche von Tag zu Tag jene so vielfach noch unerhellten Räume unserer Wissenschaft mehr erleuchten werden, Räume, die aber

alle erst in klarem Lichte erglänzen müssen, um die Grundfragen der thierischen Physiologie lösen zu können. Als hauptsächlichstes Beleuchtungsmittel müssen wir aber das gründliche Fortschreiten der Physik und Chemie in ihrer Anwendung auf den Organismus anerkennen, d. h. die möglichste Ausbildung einer physikalischen Chemie des Thierorganismus. — Ehe aber überhaupt an die Lösung der grofsen physiologischen Processe gedacht werden kann, mufs man erst sein Material kennen; — unser gegebenes Material sind aber die thierischen Gewebe und Secrete, ihre genaue und umfassende Kenntnifs eine absolute Nothwendigkeit, zur Einsicht in das Wie? ihrer Entstehung. Erst wenn wir mit dem Worte „Muskel-, Knorpelgewebe, Galle etc." zugleich seine *Naturgeschichte* erfafst haben, dann allein haben wir ein Fundament, worauf sich mit Nutzen fortbauen läfst. Als solche naturgeschichtliche Beiträge einzelner Cardinalstoffe des Thierorganismus müssen wir aber u. a. freudig begrüfsen die Untersuchungen eines Strecker über die Galle, Hinterberger's und Bopp's Mittheilungen über die Zersetzungsproducte des Ochsenhorns und der Proteïnverbindungen durch Säuren und Alkalien. — Von ähnlichen Motiven ausgehend, wünsche auch ich durch nachfolgende Untersuchung des elastischen Gewebes einen kleinen Beitrag zu *seiner* Naturgeschichte zu liefern, und will die dabei gewonnenen Resultate der Thierchemie übergeben mit der Erinnerung an den alten Satz: „Gutta cavat lapidem non vi, sed saepe cadendo".

Auffallender Weise hat noch kaum ein Gewebe so wenig die Aufmerksamkeit der physiologischen Chemie beschäftigt, als eben das elastische — trotz dessen Verbreitung im Thierorganismus. In Anatomie und Physiologie wird ihm pflichtgemäfs seine gebührende Stelle, sein gehöriges Recht eingeräumt, aber die Thierchemie hat es bisher kaum erwähnt, oder höchstens, wie bei Mulder, im Allgemeinen in ein Paar Zeilen seine chemischen Eigenschaften genannt, mit einer überflüssigen Zu-

gabe der Elementaranalyse „der gereinigten Substanz“. — Diese stiefmütterliche Behandlung und der Gedanke, wie leicht dieses Gewebe in gehöriger Reinheit und Menge gewonnen werden kann, gaben eine weitere Anregung zu dessen Untersuchung, die dann auch im Laboratorium der hiesigen polytechnischen Schule, unter gütiger Mitwirkung des Hrn. Prof. Weltzien, ausgeführt wurde.

Vorkommen des elastischen Gewebes im Thierorganismus.

Die Bedeutung dieses Gewebes für den Organismus recht vor Augen zu führen, erlaube ich mir, einen kurzen Ueberblick seines Vorkommens beim Menschen voranzustellen, nach dem jetzigen Stande der allgemeinen Anatomie :

A. *Gebilde, in denen die elastischen Fasern vorherrschen :*

1) *Die gelben Bänder der Wirbelsäule.* Sie gehen an den Seitentheilen der Wirbelbogen vom unteren Rande eines jeden zum oberen des nächst unterliegenden; sind meist nur an ihrer äufsersten Hülle mit formlosem Bindegewebe umwickelt, und von allen Fundorten *beim Menschen* daraus am leichtesten rein zu erhalten.

2) *Die Bänder*, welche die Knorpel *des Kehlkopfs*, *der Luftröhre und der Bronchien* unter sich und den Kehlkopf mit dem Zungenbein verbinden; am reinsten im unteren Stimmband.

3) Von den *Gefäfshäuten* ist es der Theil der *äufseren Arterienhaut*, der unmittelbar auf die Bindegewebeschicht (nach Innen) folgt, welcher zum elastischen Gewebe gehört (Henle's elastische Gefäfshaut). Aehnlich, nur viel schwächer, ist es bei der entsprechenden Venenhaut.

4) *Das Balkengewebe der Milz* besteht zum grofsen Theile daraus.

B. *Mit Bindegewebe mehr oder weniger gemischt erscheinen elastische Fasern* reichlich in

5) vielen *Muskelscheiden*, so dafs man manche derselben zu den elastischen Membranen rechnen könnte, besonders u. a. die grofse Schenkelbinde (Fascia lata).

6) Unter dem Epitelium mancher *seröser Häute* bilden diese Fasern eine dicht gedrängte Schicht; am stärksten z. B. an dem Bauchfell der vorderen und unteren Bauchwand; auch in der Rippenpleura.

7) In der *Cutis* sieht man sie ganz deutlich und in grofser Menge, wenn sie mit Essigsäure vorher durchsichtig gemacht ist. Sehr zahlreich sind sie auch in der Vorhaut.

8) Nicht besonders häufige, aber auffallend starke Fasern umgeben von aufsen die *Speiseröhre;* zerstreut auch zwischen der Muskel- und Schleimhaut des ganzen Verdauungskanales.

9) Vereinzelt im Umhüllungsbindegewebe der meisten Eingeweide.

10) Ebenso in der Längsfaserhaut der *Lymphgefäfse.*

Wahrscheinlich endlich gehören auch sämmtliche s. g. *Kernfasern* zu diesem Gewebe, so namentlich diejenigen der Ringfaserhaut = mittleren Arterienhaut.

Zu specielleren Studien in dieser Richtung mufs auf die Handbücher der allgemeinen Anatomie von Henle, Gerlach und Kölliker verwiesen werden.

Im *Thierorganismus* findet sich dieses Gewebe auch noch an anderen Stellen, besonders aber am *Nackenbande* (Ligamentum nuctiae), welches bei den Säugethieren vom Hinterhaupte zu den Dornfortsätzen der Halswirbel geht, fast ausschliefslich aus elastischen Fasern besteht und nur — namentlich an der Oberfläche — mit wenig Bindegewebe und Fettzellen verwebt ist. Auch gehören hierher die Bänder der Katzen, welche die Krallen einziehen (Henle), ein Stück der Orbitalhaut der Pferde und einiger anderer Thiere (Bendz), die Sehne des Ausspannmuskels

der Flughaut bei den Vögeln, das Schlieſsband der Muscheln. — In dem Verflochtenseyn der elastischen Faser unter das Bindegewebe, sowie in der allenthalben angegebenen Verwandtschaft beider in manchen physikalischen und chemischen Eigenschaften, mag wohl eine der Hauptursachen liegen, daſs dieses Gewebe bisher einer specielleren Untersuchung entgangen ist. Es scheint mir daher nicht überflüssig, die der elastischen Faser characteristisch zukommenden *physikalischen und chemischen Eigenschaften* etwas näher zu beleuchten.

Die elastische Faser ist ausgezeichnet durch ihren hohen Grad von Elasticität (daher ihr Name), durch ihre eigenthümliche hellstrohgelbe Farbe, sowie durch ihre Brüchigkeit, so daſs sie sich nicht leicht in Fäden ziehen läſst, sondern dabei in kleine Stücke zerreiſst. Die einzelne Faser hat scharfe, dunkle Contouren, glatte Ränder und das Eigenthümliche, sich bei der Präparation meist rankenförmig umzurollen — daher ihr characteristischer thyrsusstabähnlicher Habitus unter dem Mikroscop. Ihr Durchmesser schwankt von 0,0006''' bis 0,0029'''; die Fasern des Nackenbandes gehören zu den breitesten (die Stärke der Bindegewebefaser bewegt sich zwischen 0,0003 bis 0,0008'''). Während die dünneren Fasern einen mehr oder weniger regelmäſsig gewundenen Verlauf nehmen, sich vielfach durchkreuzen, aber nur selten dichotomisch theilen, so findet man dagegen bei den stärkern Fasern, besonders in der äuſseren Arterienhaut und dem Nackenbande, öfters Theilungen zu schmäleren und Wiedervereinigungen dieser zu breiteren Fasern; dadurch erhält das Gewebe ein verfilztes, mehr oder weniger durchbrochenes Ansehen. — Dieſs sind die physikalischen Haupteigenschaften der elastischen Faser, bei deren genauer Beachtung eine Verwechselung mit Bindegewebe unter dem Mikroscope kaum möglich ist; überhaupt wird das Mikroscop das geeignetste Hülfsmittel zur Prüfung der Reinheit dieses Gewebes abgeben.

Noch unterscheidender sind seine allgemein *chemischen* Eigenschaften, vor allem aber der Umstand, dafs die elastische Faser beim Kochen mit Wasser *keinen* Leim (wie das Bindegewebe — s. g. leimgebendes Gewebe) giebt. Die früheren und noch heute zum Theil bestehenden Angaben Eulenberg's, welcher durch mehrtägiges Kochen des Nackenbandes mit Wasser eine beträchtliche Menge Leim erhalten haben will, beruhen, wie Mulder mit Recht bemerkt, auf einer Verwechselung mit den Fasern des Bindegewebes. Concentrirte Essigsäure läfst das Gewebe bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst bei längerer Digestion damit, unverändert — ein vortreffliches Mittel zur Trennung vom Bindegewebe, im Grofsen sowohl, als unter dem Mikroscop. Auf diesem Verhalten basirt u. a. die Annahme, dafs die Henle'schen Kernfasern und auch die Kerne der Zellen aus dieser elastischen Faser bestehen. — Alle weitere Angaben über das chemische Verhalten dieses Gewebes beziehen sich nur auf dessen Löslichkeit in verschiedenen Reagentien und sind sich meistens widersprechend. Während nach Berzelius diefs Gewebe sich in Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure, sowie in Aetzkalilauge ohne Zersetzung und langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Verdünnung und gelindem Erwärmen löst, so lesen wir dagegen in Gerlach's Gewebelehre, dafs Essigsäure die elastischen Fasern vollkommen unverändert läfst, dafs ein getrocknetes Stückchen dieses Gewebes mit Schwefelsäure befeuchtet nur wasserhell aufgelockert und selbst nach 12stündiger Berührung nicht aufgelöst wird, die Auflösung erst nach 30 Stunden beginnt, ferner dafs concentrirte Kalilauge in den ersten 30 Stunden kaum sichtbare Veränderungen an betreffender Faser hervorbringt und dieselbe erst nach vielen Tagen davon zu einer durchsichtigen Gallerte aufgelöst werde. In etwas verdünnter Salzsäure ist dieselbe nach Eulenberg unlöslich, doch nach Mulder löst sie sich durch gelindes Erwärmen darin auf und giebt beim Neutralisiren mit

Ammoniak eine „organische Verbindung" (!), die in Wasser und Alkohol löslich ist. Endlich zersetzt Salpetersäure dieselbe unter Bildung von Xanthoproteïnsäure (Mulder).

Diese wenige Zeilen werden wohl die ganze Chemie der elastischen Faser enthalten; aber mit dieser unbedeutenden Lösungstabelle wissen wir eben über die Constitution der Primitivfaser des fraglichen Gewebes noch gar nichts. Letztere müssen wir allein aus den *Zersetzungsproducten* zu erforschen suchen, in welcher Richtung denn auch die folgenden Versuche gemacht wurden. Von vorn herein stellte ich mir daher die Frage: läſst sich das elastische Gewebe, ähnlich wie das leimgebende z. B., durch Säuren oder Alkalien zerlegen, unter Bildung eines oder mehrerer constanter, besonders krystallinischer Producte, und welches sind diese Zersetzungsproducte?

Als Untersuchungsobject diente mir zu allen bisherigen Versuchen das Nackenband des Ochsen, als Repräsentant des elastischen Gewebes und auch deſswegen, weil man sich dasselbe am leichtesten in gehöriger Menge und Reinheit verschaffen kann. 2 bis 3 Nackenbänder genügen zu einer Untersuchung vollkommen. — In folgendem gebe ich nun zuerst den Gang der Untersuchung, wie ich ihn nach verschiedenen fehlgeschlagenen Unternehmungen als den geeignetsten bezeichnen muſs, mit dem Bemerken, daſs bis jetzt nur die verdünnte Schwefelsäure als Zersetzungsmittel von mir benutzt worden ist.

Reinigung des Gewebes. — Das ganze Nackenband wird zuerst so viel wie möglich mechanisch von anhängendem Fett- und Bindegewebe befreit, hierauf kocht man dasselbe mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser so lange, bis das umhüllende Bindegewebe soweit gallertartig aufgelockert ist, daſs es sich leicht durch Abschaben entfernen läſst; der gröſste Theil davon wird dabei aber schon vom Wasser aufgenommen und bildet bei dessen Erkalten eine schöne Gallerte.

So wird nun das Nackenband selbst dergestalt aufgeweicht, dafs es mit den Fingern in beliebig feine Stränge zerrissen werden kann, welche nun, nochmals mit verdünnter Essigsäure gekocht, einige mal mit heifsem Wasser gehörig geknetet und ausgewaschen, und endlich zwischen Fliefspapier ausgeprefst, ein rein hellgelbes, gleichartiges Gewebe darstellen, welches sich unter dem Mikroscop als reines elastisches, von Bindegewebfaser vollkommen freies Gewebe zeigt. Zur weitern Prüfung kann auch das letzte Auswaschwasser durch die entsprechenden Reagentien auf Leim (Glutin) untersucht werden. Nach diesen Operationen etwa noch vorhandene Fettkugeln werden durch Digeriren mit Aether entfernt. Digestion mit mäfsig concentrirter Aetzkalilauge macht das Gewebe zu bald gallertartig aufquellen und dessen Reinigung von Bindegewebe dadurch schwieriger (die Faser verliert dabei ihre characteristischen Eigenschaften für die mikroscopische Prüfung), wurde daher als Reinigungsmittel verworfen. Ebenso fand ich die Methode, das vorher getrocknete Gewebe zu raspeln und erst dann mit obigen Agentien zu behandeln, und es dann bei Weitem umständlicher, auch viel schwieriger unter dem Mikroscope auf seine Reinheit zu prüfen.

Gang der Untersuchung. — Ein erster Versuch, das wie eben angegeben gereinigte Gewebe mit einer Schwefelsäure von der Verdünnung, wie sie Hinterberger zur Darstellung des Tyrosins aus Ochsenhorn anwendet (auf 12 Theile Wasser 4 Theile concentrirte Schwefelsäure), durch 36 bis 48-stündiges Kochen damit, zu zersetzen, mifslang; das Gewebe löste sich zwar schnell, aber es blieb unzersetzt, als eine structurlose, beim Trocknen spröde werdende, gelbliche Masse zurück. — Als geeignetsten Verdünnungsgrad der gewöhnlichen Säure ergab sich mir : 8 Theile Schwefelsäure auf 12 Theile Wasser; durch stärkere Concentration der Säure den Procefs beschleunigen zu wollen, hat leicht den Nachtheil, dafs das

Gewebe durch die Säure zum Theil verkohlt und dadurch die ganze Mühe vergeblich, mindestens aber die Ueberwachung der Arbeit aufserordentlich erschwert wird.

Zwei bis drei gereinigte Nackenbänder werden in einem geräumigen Glaskolben mit so viel in genanntem Maafse mit Wasser verdünnter Schwefelsäure übergossen, dafs sie vollständig darin schwimmen, der Glaskolben in ein Sandbad etwas tief eingesetzt, und der Inhalt desselben durch ein starkes Kohlenfeuer nach und nach zum Kochen gebracht. Schon vor dem Kochen der Flüssigkeit ist das Gewebe in einen gallertartigen und bald vollständig gelösten Zustand übergeführt, und hat die Lösung eine weingelbe Farbe angenommen. Durch irgend ein Zeichen bemerkt man sich den ursprünglichen Stand der Flüssigkeit im Kolben, und erhält denselben durch zeitweisen vorsichtigen Wasserzusatz während der ganzen Operation auf demselben Niveau, um einen stärkern Concentrationsgrad der Säure zu vermeiden. Es wird nun die Flüssigkeit circa 48 bis 50 Stunden lang gekocht, wobei man endlich eine dunkelgelbe bis tief braun gefärbte, doch klare Lösung erhält, welche jetzt, in eine geräumige Porcellanschale (oder auch eisernen Kessel) ausgegossen, mit einer dünnen Kalkmilch etwas übersättigt wird. Der dabei entstehende, von ausgeschiedenem Gyps ziemlich dickflüssige Brei wird während einiger Stunden gekocht, wobei die Flüssigkeit sich immer mehr entfärbt und sich constant ein eigenthümlicher Geruch zu entwickeln beginnt (stärker erscheint er noch beim nachherigen Eindampfen des Filtrats), den ich am besten mit dem der Blüthen des gemeinen Sauerdorns (Berberis vulgaris) vergleichen kann.

Da ich die Vermuthung hegte, dieser eigenthümliche Geruch rühre mit von einem der Ammoniakreihe angehörigen Körper her, so nahm ich in einer spätern Arbeit die Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit Kalkmilch in einem geräumigen Glaskolben vor, dessen Hals mit einem doppelt durchbohrten

Korke fest verschlossen wurde. In die eine Oeffnung des Korkes wurde eine weitere Glasröhre zum Einbringen der Kalkmilch, in die andere eine doppelt gebogene gewöhnliche Gasleitungsröhre, deren Ende unter Wasser tauchte, befestigt. Nach vollständiger Neutralisation und selbst bei längerm Kochen des Inhaltes konnte ich aber keine Spur einer ammoniakalischen Reaction entdecken, bin daher über die Ursache jenes intensiven Geruches noch durchaus im Zweifel.

Nach dem Kochen wird der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser noch wenig gefärbt erscheint, und das Filtrat auf dem Sandbade ruhig weiter eingedampft, so lange sich noch bedeutendere Niederschläge von Kalksalzen (Gyps und kohlensaurem Kalk) abscheiden. Sollte die Flüssigkeit, durch Ueberschufs an Kalk bei der früheren Neutralisation (was wohl meistens der Fall sein wird) eine alkalische Reaction besitzen, so ist es, der spätern Behandlung mit Weingeist wegen, gut, dieselbe schon jetzt zu neutralisiren, entweder durch sorgfältigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder durch einen Strom von Kohlensäure. — Läfst man das Filtrat von obigen Kalksalzen ruhig erkalten, so scheiden sich meistens concentrisch gruppirte, äufserst feine Nadeln ab, die sich bei schwächeren Vergröfserungen unter dem Mikroscop als monoklinometrische Prismen und Tafeln darstellen, deren weitere Untersuchung aber ergiebt, dafs es Krystalle von Gyps sind, die sich besonders gut zur microskopischen Demonstration eignen.

Von nun an wird im Wasserbade weiter eingedampft, wobei, sobald die Flüssigkeit die Consistenz eines leichtflüssigen Syrups angenommen hat, neben den bekannten Kalkablagerungen sich ein gelblich körniger, in drusenförmigen Krystallgruppen anschiefsender Niederschlag bildet, der sich aber nach dem Erkalten der Flüssigkeit bedeutend vermehrt. — Eine vorläufige Untersuchung mit diesem rohen und unreinen Ausscheidungs-

producte unter dem Mikroscop und auf dem Platinspatel liefs dasselbe sofort als ein gesuchtes krystallinisches Zersetzungsproduct des elastischen Gewebes erkennen, und fortan war auch das Auftreten desselben bei der Concentration der Flüssigkeit aus dem auf beschriebene Weise mit verdünnter Schwefelsäure behandelten Gewebe der Maafsstab der wirklich eingetretenen Zersetzung. Hat letztere nicht stattgefunden, so bildet die verdampfte Lösung einfache, glasartige, durchsichtige Membranen, die sich dem blofsen Auge wie dem Mikroscope als völlig structurlos darstellen. Das eben erhaltene noch unreine Zersetzungsproduct erscheint aber unter dem Mikroscop schon mit schwachen Vergröfserungen als ein gelber Körper, der runde Blättchen oder Kugeln mit theils scharfen, theils vielfach gezackten Rändern bildet, von denen erstere oft bei flüchtiger Beobachtung das Ansehen von förmlich organisirten, zellenartigen Gebilden annehmen, was aber bei genauerer Untersuchung und gröfserer Verstärkung sich als Täuschung erweist. Je nach der Concentration scheidet sich dieser Körper auch jetzt schon (aus dem unreinen Materiale) in rhombischen, concentrisch gruppirten Tafeln aus, was aber hauptsächlich erst beim gereinigten Producte (siehe unten) der Fall ist. Nach dem Erkalten wird der reichlich gebildete Niederschlag abfiltrirt, was gut und schnell auf einem Trichter durch Fliefspapier geschehen kann, der Rückstand auf dem Filter mit kaltem Wasser von der anhängenden dunkelbraunen Mutterlauge befreit, zwischen Fliefspapier ausgeprefst und sodann getrocknet. Die Mutterlauge weiter und nach und nach bis zur Trockne verdampft, liefert bis auf den letzten Tropfen diesen Körper, und zwar immer weniger mit den in Wasser schwerer löslichen Kalksalzen verunreinigt. —

Man bringt nun die ausgeprefsten und getrockneten Rückstände — Zersetzungsproduct der elastischen Faser + Kalksalze — in ein Digestionskölbchen und scheidet durch Zusatz

von Weingeist, indem man das Ganze eine Zeitlang im Wasserbade kocht, die Hauptmasse der Kalksalze ab. Aus der so erhaltenen, noch heifs filtrirten, gesättigten weingeistigen Lösung scheidet sich beim Erkalten die gröfste Menge des genannten krystallinischen Körpers in nur noch schwach gelb gefärbten, drusenförmigen Krystallgruppen aus, oder auch zum Theil in krystallisirten Krusten auf der Oberfläche; der gröfste Theil der färbenden Materie bleibt in der weingeistigen Mutterlauge gelöst, überhaupt hatte ich nie nöthig, die Entfärbung der oft dunkelbraun gefärbten Lösungen durch Thierkohle vorzunehmen, bei der überaus grofsen Löslichkeit dieses Farbstoffes in Weingeist. Der mit kaltem Weingeist ausgewaschene Filterrückstand wird zwischen Fliefspapier getrocknet und stellt schon jetzt ein mehr oder weniger glänzendes, blättrig krystallinisches Pulver von schwach gelblicher Farbe dar, das auf dem Platinspatel erhitzt nicht mehr viel anorganische Materie hinterläfst. Durch allmäliches Erschöpfen mit einem grofsen Ueberschufs von kochendem Alkohol von 93 pC. löste sich diese krystallinische Masse bis auf wenige bräunlich gefärbte Flocken — als letzter Rest der Verunreinigung durch Kalksalze — auf, und schied sich beim Erkalten, je nach dem Sättigungsgrade, entweder als blendend weifses krystallinisches Pulver, oder in Form von blättrigen Agglomeraten aus. Nach dem Trocknen hinterläfst dieses blendend weifse Pulver beim Erhitzen auf dem Platinspatel nur noch Spuren eines Rückstandes, und wird — behufs der absoluten Reinheit der Elementaranalyse — durch abermaliges Umkrystallisiren aus 96- bis 98procentigem heifsem Alkohol frei von jeglichem Rückstand erhalten.

Sämmtliche aus den weingeistigen und alkoholischen Mutterlaugen erhaltenen Rückstände können noch mit Vortheil auf diesen Körper verarbeitet werden, indem man damit ganz wie oben verfährt. In Kürze kann man das ganze Verfahren mit Folgendem darstellen : Auflösen des gereinigten und zerkleiner-

ten elastischen Gewebes in verdünnter Schwefelsäure, 48- bis 50-stündiges Kochen damit, Neutralisiren mit Kalkmilch, Aufkochen des dabei erhaltenen Breies, Abfiltriren der ausgeschiedenen Kalksalze, Concentration der Flüssigkeit erst im Sandbade, Entfernen der dabei niederfallenden Kalkverbindungen, weiteres Eindampfen im Wasserbade bis zum Auftreten krystallinischer Häute auf der Oberfläche, worauf beim Erkalten der dünn syrupdicken Flüssigkeit die ganze Masse sich mit Krystallgruppen erfüllt, Trennung derselben durch Filtration und Umkrystallisiren des Filterrückstandes aus Weingeist und Alkohol.

Vor allem sei jetzt hier angegeben, daſs ich bei der beschriebenen Zersetzungsweise des elastischen Gewebes mittelst Schwefelsäure auſser dem fraglichen Producte keinen andern krystallinischen Körper auftreten sah, und daſs ich diesen Körper, gestützt auf dessen Eigenschaften, namentlich auf die Resultate der Elementaranalyse — ein Hauptkriterium bei derartigen organischen Körpern —, für *identisch mit dem Leucin* halten muſs. Kleinere Abweichungen von dem Leucin der verschiedenen Schriftsteller, hinsichtlich einiger seiner Eigenschaften, wie sie gleich folgen werden, stellten sich zwar heraus, allein diese konnten mich bei der schönen Uebereinstimmung der Elementaranalysen nicht bestimmen, unserm Leucin einen andern Namen beizulegen. — Ueberraschend für mich war das Nichtauftreten von Glycin bei diesem Processe, da ja allerwärts von der Verwandtschaft des elastischen mit dem Bindegewebe (leimgebenden Gewebe) gesprochen wird. Die Abwesenheit des Glycins ging von vorn herein schon daraus hervor, daſs aus der weingeistigen Lösung gleich dieses *Leucin* herauskrystallisirte, während doch bei Gegenwart von Glycin dieses — als schwerer in Weingeist löslich — zuerst hätte erscheinen müssen.

Die Eigenschaften unseres *Leucins* aus der elastischen Faser sind nun folgende. Es bildet, aus Alkohol von 93 pC.

herauskrystallisirt, ein perlmutterglänzendes, schneeweifses, krystallinisches Pulver, das fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos ist, und zwischen den Zähnen *nicht* knirscht. Unter dem Mikroscop zeigt sich dieses Pulver (bisweilen auch schon dem blofsen Auge) als vollkommen krystallisirt, was schon bei 30- bis 40facher Vergröfserung zu constatiren ist, so dafs dabei auch die Winkelverhältnisse der einzelnen Krystalle untersucht werden könnten. Aus solchen alkoholischen Lösungen konnte ich nie zweierlei Krystalle beobachten; wohl aber zeigten sich Unterschiede in der Ausscheidungsweise je nach der Stärke und dem Sättigungsgrade des Alkohols, wonach — abgesehen von der Gruppirungsart der einzelnen Individuen — die Krystalle bald mehr einen säulenartigen, bald mehr tafelförmigen Habitus annehmen. In letzterem Falle hinderte mich nur der Mangel eines mikroscopischen Winkelmefsapparates an der Bestimmung der Winkelverhältnisse einzelner Krystalle. So viel konnte aber bestimmt werden, dafs die beiden Axen der rhombischen Tafeln ungleich lang sind und rechtwinkelig auf einander stehen (wurde mittelst eines im Ocular befindlichen Fadenkreuzes untersucht). Ob aber diese rhombische Basis dem geraden (ein und einaxigen) oder schiefen rhombischen (zwei und eingliederigen) Systeme angehöre, wage ich bei Mangel geeigneter Mefsapparate und auch bei der allzugeringen Ausdehnung der Flächen der dritten Axe, nicht zu entscheiden. Diese rhombischen Tafeln bieten, abgesehen von den Winkelverhältnissen, manche Aehnlichkeit mit vereinzelten Cholestearinkrystallen. Eigentliche Zwillinge konnte ich bei ganz reinen Krystallen nicht wahrnehmen, und nur äufserst selten bei den unreinen mehr prismatischen Formen schien Neigung dazu vorhanden zu seyn; allein hier waren die Flächen gewöhnlich punktirt und ihre Kanten uneben, mehr oder weniger wellenförmig und gebogen. *Characteristisch* für dieses Leucin erschien mir die gewöhnliche Ausscheidungsweise des reinen sowohl, wie des rohen Productes,

in concentrisch angeordneten, rosettenförmigen Krystallgruppen, eine Anordnung, die sich beim Abscheiden sowohl aus wässeriger, als weingeistiger Lösung, und ebenso in den gröfseren Krystallaggregationen, als in den mikroscopisch kleinsten Niederschlägen kund gab; dabei konnten nun die einzelnen solche Gruppen bildenden Krystalle oft sehr schön unterschieden werden (namentlich beim Herauskrystallisiren aus den ersten weingeistigen Lösungen), bisweilen aber (und diefs hauptsächlich bei den Ausscheidungen aus der wässerigen, mit noch viel Farbstoff versehenen Lösung) war es auch für bedeutende Vergröfserungen unmöglich, daran gesonderte Krystallindividuen zu erkennen. In diesem Falle bildete das Leucin kreisförmige Scheiben, mit scharfen, dunkelrandigen Contouren.

Auf dem Platinspatel vorsichtig erhitzt, läfst es sich *ohne zu schmelzen* und ohne Zersetzung vollständig sublimiren, dabei zuerst baumwollenartige Flocken und dann weifse, nach verbranntem Horne riechende Nebel bildend; im Oelbade begann diese Sublimation bei 170° R., sodann trat aber schnell eine starke Bräunung der Substanz ein, jedoch ohne dafs sie schmolz.

In kaltem Wasser ist es sehr leicht löslich (in circa 27 Theilen), noch viel löslicher aber in heifsem; seine Löslichkeit aber *in Alkohol* fand ich *geringer*, wie sie allgemein von den Schriftstellern vom Leucin angegeben ist, freilich sind es auch meist nur Copien der ursprünglichen, Braconnot'schen Angabe; 1 Theil bedarf nämlich 1040 Theile kalten Alkohols von 96 pC. (= 0,795 spec. Gewicht), dagegen nur circa 800 Theile heifsen Alkohols von 98 pC. Letztere Bestimmung wurde aus der kochend gesättigten Lösung, aber erst dann vorgenommen, als der Alkohol so weit wieder erkaltet war, dafs bald die Ausscheidung begonnen hätte, — um der beträchtlichen Verdunstungsgröfse des Alkohols möglichst auszuweichen; allein auch so ist das Resultat nicht absolut genau. Es ist un-

löslich in Aether und in Chloroform, in Ammoniak aber noch viel löslicher, als in Wasser. Seine Lösungen sind ohne Einwirkung auf Pflanzenfarben, und werden von keinem Reagens gefällt, *nicht einmal* — wie es doch nach Braconnot und allen Neueren geschehen soll — *von salpetersaurem Quecksilberoxydul.* — Mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Aetzkali zusammengebracht, bildet es eine lasurblaue Lösung, die sich beim Kochen nur unbedeutend verändert und wenige bräunliche Flocken absetzt. — In mäfsig concentrirter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte ohne Gasentwickelung und bildet nach dem Abdampfen bei gelinder Wärme krystallinische Krusten, von strahligem, glänzendem Gefüge — Aggregate feiner Prismen (Leucinsalpetersäure); diese Krystalle schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich unter Ausstofsen gelblicher Dämpfe beim stärkeren Erhitzen mit Zurücklassen einer schwerverbrennlichen Kohle. — Die salzsaure Lösung eingetrocknet und aus heifsem Alkohol den Rückstand auskrystallisiren lassend, bildet seidenglänzende rhombische Tafeln mit meist makrodiagonaler Abstumpfung; diese lassen sich, ähnlich wie das Leucin für sich, beim gelinden Erwärmen, sublimiren.

Die Identität des erhaltenen Productes mit Leucin erhellt aber hauptsächlich aus dessen Elementaranalysen. — Da zur Zeit bei Hrn. Prof. Weltzien mehre Analysen nach der Methode von Erdmann und Marchand mit Sauerstoff und ohne Mengung der Substanz, die sich frei in einem Porcellanschiffchen befindet, mit günstigem Erfolge gemacht wurden, so wollte ich es auch mit diesem Körper versuchen; allein der Versuch scheiterte, einmal wegen der allzuraschen Sublimation, wobei unsere Substanz — auch beim schwächsten Sauerstoffstrome — bis vorn in die Verbrennungsröhre getrieben wurde, sodann an der ungemein schweren Verbrennbarkeit des sublimirten Theiles, so dafs es nicht möglich war, die ausgeschiedene Kohle vollständig zu verbrennen. Bei kohlenstoffärmeren und nicht

flüchtigen Körpern lieferte aber diese Methode sehr gute Resultate, und besonders läſst sich der Gang der Verbrennung sehr schön beobachten und reguliren. Es wurde nun mit chromsaurem Bleioxyd im Liebig'schen Apparate verbrannt und ich erhielt dabei folgende Resultate :

I. 0,159 Substanz gaben 0,153 HO; dieſs entspricht H = 0,017 = 10,69 pC.

Leider verunglückte hier die Kohlenstoffbestimmung durch Zerbrechen des Kaliapparates.

II. 0,163 Substanz gaben CO^2 = 0,320, dieſs entspricht : C = 0,0873 = 53,56 pC.

0,163 Substanz gaben HO = 0,153, diese entsprechen : H = 0,017 = 10,42 pC.

III. 0,167 Substanz gaben CO^2 = 0,336, dieſs giebt : C = 0,0913 = 54,67 pC.

0,167 Substanz gaben HO = 0,152, diese geben : H = 0,0168 = 10,06 pC.

Bei diesen drei Analysen waren die Substanzen I und II noch nicht gänzlich frei von fremden Beimengungen, und ich lege das Hauptgewicht auf Nr. III. — Vergleicht man dieses Resultat mit dem neuesten von Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 89), so fällt die beiderseitige Uebereinstimmung gleich in die Augen (siehe unten).

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Varrentrapp und Will ausgeführt, jedoch mit der Modification von Péligot (Handwörterbuch der Chemie, 2. Supplement-Lief.). — Die titrirten Flüssigkeiten waren so zusammengesetzt, daſs 10 CC. der verdünnten Schwefelsäure genau 0,254 Ammoniak sättigen, welche 0,209 N entsprechen, und diese 10 CC. Schwefelsäure von 106 CC. einer Kalkzuckerlösung neutralisirt werden.

Zur Verbrennung wurden 0,162 Substanz genommen; diese lieferten so viel Ammoniak, daſs nur noch 97 CC. Kalkzuckerlösung nothwendig waren, um die 10 CC. verdünnter

Schwefelsäure zu neutralisiren. Also wurden 9 CC. der Kalkzuckerlösung durch das Ammoniak bei der Verbrennung ersetzt, und wir haben nun

$$\frac{9}{106} \cdot 0{,}209 = 0{,}0177 \text{ N}$$

in 0,162 Substanz. Diese entsprechen genau 10,92 pC. N, was sich nicht weit von der Theorie entfernt.

Vergleichung der Strecker'schen Leucinanalyse und unserer Nr. III mit der Theorie:

	Theorie		Strecker	Nr. III
C_{12}	72	54,96	54,4 u. 54,7	54,67
H_{13}	13	9,93	10,0	10,06
N_1	14	10,68	—	10,92
O_4	32	24,42	—	24,35
	131.			

Als Hauptmomente vorliegender Untersuchung glaube ich folgende hervorheben zu können:

1) Bei der Zersetzungsmethode der elastischen Faser durch Schwefelsäure tritt als einziges (nicht gasförmiges) krystallinisches Umsetzungsproduct das *Leucin* auf.

2) Es fällt also auch bezüglich der Spaltungsweise dieser Faser durch chemische Agentien die angenommene Analogie mit dem leimgebenden Gewebe weg, da bei letzterem als constantes Hauptproduct seiner Zersetzung das Glycin (neben dem Leucin) erscheint.

3) Wegen Mangel anderer krystallinischer Zersetzungsproducte und der leichten Reindarstellung des Präparates glaube ich *dieses Gewebe als die beste und ausgiebigste Quelle zur Darstellung des Leucins* empfehlen zu können.

Ohne dafs ich glaube, mir aus diesen noch wenigen Resultaten vorliegender Untersuchung irgend Schlüsse erlauben zu dürfen, übergebe ich dieselben der physiologischen Chemie zur weiteren Forschung; den Zweck derselben betrachte ich als

nicht verfehlt, wenn es mir dabei gelungen ist, die Aufmerksamkeit namentlich der physiologischen Chemiker in einem bedeutenderen Grade auf dieses Gewebe zu lenken, als diefs bisher der Fall war.

Untersuchungen über die Aschenbestandtheile der Kiefer (Pinus sylvestris L.) und der Buche, mit besonderer Beziehung auf den Wechsel der Holzarten;

von Dr. *Gust. Heyer.*

Es ist bekannt, dafs die Landwirthschaft, wenn sie dem Boden den höchsten Ertrag abgewinnen will, nicht bestehen kann, ohne mit den anzubauenden Pflanzen abzuwechseln. Früher glaubte man, nach dem Vorgang de Candolle's, die Gewächse secernirten durch ihre Wurzeln Stoffe, welche ihrer eignen Art zuwider seyen, dagegen einem andern Genus oder einer andern Species zur Nahrung dienten. Man hat in neuerer Zeit die Wurzelsecretionshypothese, als auf keiner einzigen Erfahrung oder Beobachtung beruhend, verlassen; man nimmt mit Liebig an, dafs die Verschiedenartigkeit der anorganischen Bestandtheile, welche die Vegetabilien dem Boden entziehen, die Wechselwirthschaft bedinge.

Jedermann weifs, dafs die Waldwirthschaft, ganz im Gegensatz zur Agricultur, auf so lange Zeiträume hin, als unsere Erfahrung reicht, mit einer und derselben Pflanze (Holzart) betrieben worden ist, ohne dafs die Erträge sich verminderten; ja es ist bekannt, dafs die Production, wenigstens bei gewissen Holzarten, um so mehr steigt, je längere Zeit diese den nämlichen Standort eingenommen haben.

Ohne Zweifel ist es der Humus, entstanden aus den abgefallenen Blättern (in Laubwaldungen) und dem mit den Nadeln der Coniferen vermengten Moos (in Nadelholzwäldern), welcher durch seine Abschenbestandtheile und die bei seiner Verwesung sich entwickelnde Kohlensäure den Dünger und die Beackerung zu ersetzen vermag. Darin ist aber nicht die einzige Ursache zu suchen, warum eine und dieselbe Holzart Jahrtausende lang auf der nämlichen Fläche sich erhalten kann.

Der Landwirth entzieht seinem Feld verhältnifsmäfsig sehr grofse Quantitäten anorganischer Stoffe durch die Pflanzen, welche er anbaut. Er wendet alle Kunst auf, um ein Maximum von Phosphor und Schwefel zu gewinnen, denn mit diesen erhält er die gröfste Menge von Proteïnverbindungen.

Wenn man auf die Production so grofser Mengen von Kleber, Amylum und Zucker u. s. w., als ein wohlbestelltes Feld sie liefert, verzichtet, so kann man eine einzige Pflanzenart lange Zeit cultiviren, ohne dafs der Boden erschöpft wird. In diesem Zustand befinden sich z. B. die Haidegegenden, überhaupt alle diejenigen Strecken Landes, welche mit wildwachsenden Pflanzen bestanden sind; in diesem Zustand befindet sich auch der Wald.

Es ist höchst wahrscheinlich, dafs unsere Holzgewächse, auch in dichtgeschlossenen Beständen, dem Boden weniger Asche entziehen, als die Feldgewächse; doch fehlten bis jetzt Zahlen, um diese Annahme zur Gewifsheit zu machen.

Da es für die Wissenschaft des Forstwesens von der gröfsten Wichtigkeit ist, die inneren Gründe kennen zu lernen, auf denen die Cultur des Waldbodens beruht, so unternahm ich es schon vor mehreren Jahren, die Aschequantitäten zu berechnen, welche dem Walde durch verschiedene Holzarten entzogen werden, und zwar damals besonders in der Absicht, um Aufschlufs über die etwaige Zweckmäfsigkeit der Abwechslung mit den Holzarten zu erhalten.

Doch konnte ich die vorhandenen Ascheanalysen zu meiner Rechnung nicht benutzen, weil sie sich meist nur auf das Holz, weniger auf die Rinde beziehen, zum Andern aber, weil die Analytiker nicht angegeben haben, von welchen Stammtheilen das Holz genommen war, welches sie auf seinen Aschegehalt untersucht hatten. Aber auch in dem Fall, dafs diese Notizen gegeben wären, blieb es doch immer unmöglich, die Aschequantität eines ganzen Baumes aus der Analyse eines einzelnen Stücks desselben abzuleiten, weil der Aschegehalt mit der Stärke des Holzes wechselt und das Verhältnifs, in welchem das Holz zur Rinde steht, bis jetzt noch nicht gehörig durch Zahlen festgestellt worden ist. Ich hielt es defshalb für angemessen, ganze Bäume einzuäschern, die Asche zu untersuchen und daraus die Quantität der jährlichen Erndte an anorganischen Stoffen zu ermitteln.

Da die Ertragstafeln, welche man hierbei nöthig hat, gewöhnlich die Sortimente Scheitholz, Prügelholz, Stockholz und Reisholz unterscheiden, so erschien es räthlich, gerade diese Sortimente, aber in gröfseren Massen, einzuäschern, dagegen die Aschen nur in kleineren Portionen zu analysiren. Eine weitere Unterscheidung, als diejenige nach den angegebenen Sortimenten, dünkte mir ohne Gewinn zu seyn; sie hätte überdiefs die Arbeit aufserordentlich erschwert.

Durch die Vorlesungen über Forstwissenschaft, welche ich an der hiesigen Hochschule halte, war ich verhindert, die Analysen der Aschen selbst zu besorgen. Ich verband mich defshalb mit Herrn Dr. Vonhausen, gegenwärtig Lehrer der Forstwissenschaft am landwirthschaftlichen Institute zu Poppelsdorf bei Bonn, einem vortrefflichen Chemiker und, worauf ich eben so grofsen Werth lege, sehr gewissenhaften Analytiker, welcher es übernahm, die Aschen zu untersuchen.

Am 14. Januar des verflossenen Jahres suchten wir in der Nähe von Giefsen einen Buchen- und einen Kiefernbestand,

beide genau auf der nämlichen Localität (einem Basaltabhange) aus; wir erforschten nach der gewöhnlichen Methode Masse und Zuwachs und überzeugten uns, dafs letzterer diejenige Gröfse besafs, welche das Zeichen normalen Wuchses ist. Die mittlern Modellstämme (die Buche hatte 8″ Durchmesser, die Kiefer 9″ Durchmesser in 5 Fufs Höhe über dem Boden) liefsen wir mit der gröfsten Vorsicht und zu einer Zeit fällen, in welcher der Boden gefroren und mit Schnee bedeckt war. Auf einem mit Tüchern bedeckten Wagen wurden die Stämme in meine Wohnung gefahren, hier in Trumme zerlegt und der Massengehalt der verschiedenen Sortimente berechnet. Ich bemerke ausdrücklich, dafs sowohl bei der Fällung, als auch späterhin bei der Einäscherung alle Vorsorge gebraucht wurde, um das Hinzukommen von fremdartigen, insbesondere Mineralsubstanzen, zu verhindern.

Da das Holz circa 40 pC. Feuchtigkeit enthielt und wir fürchten mufsten, der beim Verbrennen entwickelte Wasserdampf werde einen Theil der Asche mechanisch entführen, so spalteten wir das Holz ganz klein und trockneten es in einem erwärmten Zimmer, dessen Boden, zur Verhütung des Entstehens von Staub, mit einem Tuche belegt war.

Nachdem das Holz soweit getrocknet war, dafs es spröde wurde und wie Glas brach, begann ich mit der Verbrennung desselben. Diese fand statt in einem eisernen Ofen, dessen oberes Rohrende eine weite Trommel enthielt, in welcher mechanisch emporgerissene Asche sich absetzen konnte, die später wieder gesammelt wurde.

Das Einäschern des Holzes dauerte etwa vier Monate. Es wurde bei Tag und Nacht gefeuert und nur bei windigem Wetter der Brand aufser Gang gesezt. Zum Anzünden verwandte man stets wohlausgetrocknetes Holz derselben Qualität. Um die nachtheilige Wirkung des Zugs zu verhüten, feuerte man beständig mit geschlossener Aschenthüre; die Verbrennung

fand somit nur auf Kosten der geringen Menge Luft statt, welche durch die feinen Ritzen zwischen der Ofenthüre und den Ofenwänden eindrang. Der Procefs ging äufserst ruhig von statten, unter Entwicklung einer nur kleinen Flamme.

Die Asche eines jeden Sortimentes wurde auf das Sorgfältigste gesammelt und gewogen; aus einer kleinern Quantität, die nochmals in der Muffel geglüht wurde, bestimmte man, wie viel Kohle im Rückstand geblieben war.

Da an dem Wurzelholz so viel Erde anhängt, dafs dessen Reinigung kaum möglich ist, ohne die Oberhaut zu verletzen, so verzichteten wir auf die Analyse desselben.

Herr Vonhausen brachte fast ein halbes Jahr mit der quantitativen Untersuchung der Aschen zu und erhielt die nachstehenden Resultate, welche indessen von mir auf 100 berechnet worden sind. Alle Analysen hatten etwas mehr gegeben, was wahrscheinlich von einem Verlust an Kohlensäure herrührte; doch stieg nur eine einzige zu nahe 100,5 an. Zu bemerken ist noch, dafs das Holz mit allen denjenigen Theilen analysirt wurde, welche ihm anhängen, wenn man es erndtet; alle Moose, Flechten u. s. w., welche sich an dem Stamm und den Zweigen befinden, wurden demnach mit eingeäschert, vom Kiefernreisholz auch die daran befindlichen Nadeln. Diese kommen zwar, wenn das Holz einige Zeit im Walde lagert, den Consumenten nicht zu gut; immerhin werden aber ihre Aschenbestandtheile der Stelle des Waldes entzogen, auf der sie sich erzeugt haben. Mit dem Reisig vom Laubholz ist diefs anders; dieses wird immer nach Abfall des Laubes geerndtet, die Blätter verbleiben also dem Walde. Aus diesem Grunde sind dieselben zur Analyse nicht zugezogen worden.

	Buche. Holz mit Rinde.			Kiefer. Holz mit Rinde.		
	Scheidholz	Prügelholz	Reisholz ohne Laub	Scheidholz	Prügelholz	Reisholz mit Nadeln
Eisenoxyd . . .	0,520	0,268	0,592	0,614	0,736	0,941
Manganoxyduloxyd	0,925	1,073	0,592	0,391	0,663	0,277
Kalkerde	39,779	37,861	40,181	50,261	47,504	38,109
Magnesia	10,080	13,405	9,055	8,431	8,292	9,824
Kali	13,168	12,517	11,813	12,232	12,634	14,059
Natrium	3,095	1,725	1,824	0,441	2,341	1,835
Kieselsäure . . .	6,257	5,526	8,247	2,445	2,721	5,073
Phosphorsäure . .	6,052	9,611	10,293	5,051	5,673	11,092
Schwefelsäure . .	0,461	0,550	0,986	1,070	1,589	1,603
Chlor	0,066	0,053	0,108	0,029	0,092	0,057
Kohlensäure . . .	19,597	17,411	16,309	19,035	17,755	17,130
Summe	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Ein Kubikfufs enthält Gramme Asche:	99,145	159,950	221,030	21,232	26,808	88,155

Vorerst ergiebt sich aus diesen Zahlen Folgendes :

1) Der Aschegehalt nimmt vom Wurzelstock nach dem Wipfel hin zu. Der Aschegehalt des Buchenreisholzes übertrifft den des Scheidholzes um mehr, als das Doppelte; der des Kiefernreisholzes den des Kiefernscheidholzes um mehr, als das Vierfache, was bei der Kiefer daher rühren mag, dafs mit dem Reisholz zugleich die daran hängenden Nadeln eingeäschert wurden.

2) Der Gehalt der Asche an *Kalkerde* ist gröfser beim Nadelholz, als beim Laubholz; nur das Kiefernreisholz macht hiervon eine Ausnahme. Der Kalkgehalt der Asche des Nadelholzes nimmt von der Wurzel nach dem Gipfel hin ab; die Asche des Buchenreisholzes hat zwar mehr Kalk, als die des Scheidholzes, der Kalkgehalt in der Asche des Prügelholzes ist dagegen kleiner, als derjenige der beiden andern Sortimente.

3) Die *Alkalien* nehmen auffallender Weise in der Asche des Laubholzes von der Wurzel nach der Spitze hin ab; das Nadelholz zeigt dem entgegengesetzt eine Zunahme in der angegebenen Richtung.

4) Der *Kieselerdegehalt* steigt im Nadelholz nach der Spitze hin; auch vom Laubholz haben die dünnen Zweige mehr, als das Scheidholz; das Prügelholz besitzt dagegen weniger Kieselsäure, als die beiden andern Sortimente.

5) Die *Phosphorsäure* sowohl der Buche, als der Kiefer, nimmt von der Wurzel nach der Spitze hin zu, ebenso die *Schwefelsäure;* das *Chlor* zeigt kein characteristisches Verhalten in dieser Beziehung.

6) Der Gehalt an *Kohlensäure* sinkt bei beiden Holzarten von der Wurzel nach der Spitze hin.

Um die vorstehenden Analysen zu unserem Zweck zu benutzen, haben wir nun zu berechnen, wie viel Asche einer gleichen Fläche Waldboden durch die Cultur der beiden Holzarten entzogen wird. Die procentische Zusammensetzung der Asche liefert an und für sich keinen Mafsstab, um beurtheilen zu können, welche Pflanzen dem Boden am meisten von diesem oder jenem Stoffe entziehen; die Erträge der ganzen Fläche sind hier allein entscheidend.

Ich habe unserer Berechnung eine Ertragstafel zu Grunde gelegt, in welcher die Haubarkeitserträge den directen Untersuchungen entnommen sind, welche zur Auswahl der eingeäscherten Modellstämme angestellt wurden. Die Zwischennutzungen (Durchforstungen) habe ich nach Erfahrungen in Ansatz gebracht, welche man auf ähnlichen Localitäten und zwar gleichfalls auf Basaltboden sammelte. Die Haubarkeits- und die Durchforstungsmassen wurden addirt; durch Division mit der Anzahl Jahre, welche die Umtriebszeit ausmachen, ergiebt sich der jährliche Ertrag. Die Umtriebszeit der Buche ist zu 100, diejenige der Kiefer zu 80 Jahren angenommen worden. Als Flächeneinheit dient uns der Hectare, welcher gleich 4 hessischen Morgen ist. Die Cubikfufse sind hessische; eine Umwandlung derselben in französisches Mafs ist nicht nöthig. Der Ertrag der Kiefer ist, im Verhältnifs zu dem der

Buche, eher zu hoch, als zu niedrig angegeben; eine Vergleichung mit den gebräuchlichsten Ertragstafeln wird diefs beweisen.

Auf einem Hectare erfolgen jährlich nachstehende Erträge :

Holzart	Scheidholz	Prügelholz	Stockholz	Reisholz	
Buche	171,40	61,80	49,20	88,16	hess. Cubikfufse.
Kiefer	520,24	102,32	72,00	116,00	

In der folgenden Tabelle sind nun die Aschequantitäten, welche jährlich einem Hectare durch die beiden Holzarten entzogen werden, in *Kilogrammen* berechnet. Der Aschegehalt des Stockholzes wurde dem des Scheidholzes gleichgesetzt. Sollte diese Annahme auch nicht richtig seyn, so ist doch der daraus hervorgehende Fehler keinen Falls bedeutend, weil das Wurzelholz nur einen geringen Theil der jährlichen Holzerndte ausmacht.

Buche.

	Scheidholz	Prügelh.	Stockholz	Reisholz	Summe
Eisenoxyd . . .	0,0884	0,0265	0,0254	0,1153	0,2556
Manganoxyduloxyd	0,1572	0,1060	0,0451	0,1153	0,4236
Kalkerde	6,7754	3,7424	1,9440	7,8322	20,2940
Magnesia . . .	1,7130	1,3251	0,4917	1,7645	5,2943
Kali	2,2377	1,2373	0,6423	2,3019	6,4192
Natrium	0,5259	0,1706	0,1510	0,3554	1,2029
Kieselerde . . .	1,0633	0,5463	0,3052	1,6070	3,5218
Phosphorsäure . .	1,0284	0,9500	0,2952	2,0057	4,2793
Schwefelsäure . .	0,0783	0,0544	0,0225	0,1922	0,3474
Chlor	0,0112	0,0052	0,0032	0,0211	0,0407
Kohlensäure . .	3,3301	1,7210	0,9559	3,1781	9,1852
Summe	17,0089	9,8848	4,8815	19,4887	51,2640

Kiefer.

	Scheidholz	Prügelh.	Stockholz	Reisholz	Summe
Eisenoxyd . . .	0,0678	0,0202	0,0094	0,0962	0,1936
Manganoxyduloxyd	0,0431	0,0182	0,0060	0,0283	0,0956
Kalkerde . . .	5,5517	1,3029	0,7683	3,8970	11,5200
Magnesia . . .	0,9313	0,2274	0,1283	1,0046	2,2916
Kali	1,3511	0,3466	0,1870	1,4377	3,3223
Natrium	0,0487	0,0646	0,0067	0,1876	0,3076
Kieselerde . . .	0,2701	0,0746	0,0374	0,5188	0,9008
Phosphorsäure . .	0,5579	0,1556	0,0772	1,1342	1,9250
Schwefelsäure . .	0,1182	0,0437	0,0167	0,1640	0,3426
Chlor	0,0033	0,0025	0,0004	0,0058	0,0121
Kohlensäure . .	2,1026	0,4870	0,2917	1,7517	4,6330
Summe	11,0458	2,7433	1,5291	10,2259	25,5442

Die Resultate, welche in der letzten Spalte „Summe" enthalten sind, zeigen zur Genüge, warum es nicht nöthig ist, mit den Holzarten zu wechseln. Die Aschequantitäten, welche der Wald dem Boden entzieht, sind sehr gering, verglichen mit denjenigen, welche die Agriculturgewächse für sich in Anspruch nehmen. Stellen wir z. B. den *Waizen* in Parallele mit der Buche, so sehen wir, dafs, mit Ausnahme des überall in reichlicher Menge vorkommenden Kalkes, die Waizenerndte das Vielfache der Aschenbestandtheile des jährlichen Buchenholzertrages enthält. Nach Fresenius (Chemie S. 533) entzieht der *Waizen* einem Hectare jährlich an *Kalkerde* nur 12,93 und an *Magnesia* 4,41, dagegen an *Kali* allein 32,55 Kilogramme, also fünfmal so viel, als die Buche und fast zehnmal so viel, als die Kiefer; an *Phosphorsäure* 20,31, also fast fünfmal so viel, als die Buche und zehnmal so viel, als die Kiefer; an *Schwefelsäure* 20,58, demnach siebenundfunfzigmal soviel, als die Buche und die Kiefer; an *Kieselsäure* 129,35, das macht siebenunddreifsigmal so viel, als die Buche und einhundertdreiundvierzigmal so viel, als die Kiefer. Dabei ist ganz besonders zu berücksichtigen, dafs Phosphorsäure und Schwefelsäure in sehr geringer Menge im Boden enthalten sind. Die Agricultur geht förmlich darauf aus, den Boden seiner seltensten Bestandtheile zu berauben; die Forstwirthschaft läfst diese Stoffe im Boden, sie nimmt nur vorzüglich den überall befindlichen Kalk. Kann es noch wunderbar erscheinen, dafs die Buche Jahrtausende lang an einer und derselben Stelle vorkommt? Sie macht den Boden nicht verarmen und kann dabei immer fröhlich gedeihen, denn es ist sehr wahrscheinlich, dafs sie durch die Kohlensäure, welche aus dem verwesenden Laub sich entwickelt, mehr Mineralstoffe zum Aufschlufs bringt, als sie verbraucht, dafs die Asche des Laubes, wenn man es dem Walde beläfst, vielleicht nicht vollständig verwendet wird zur mittelbaren Bildung von Holzfaser.

So ist es möglich, dafs die Buche den Boden an löslichen Bestandtheilen bereichert, den der Waizen aussaugt.

Obgleich die Analysen, auf welche wir diese Folgerungen gegründet haben, sich nur auf die Buche und Kiefer erstrecken, so können doch unsere Schlüsse wohl auch auf die übrigen Holzarten Anwendung finden. Von vielen derselben weifs man, dafs sie sich eben so gut, wie die Buche, Jahrtausende lang auf dem nämlichen Standort erhalten haben; es liegt demnach nichts näher, als anzunehmen, dafs die übrigen Holzarten dem Boden nicht viel mehr Asche entziehen werden, als die Buche. Es ist zwar bekannt, dafs die mit dünnem Baumschlage versehenen sogenannten lichtbedürftigen Holzarten die Bodenkraft nicht zu erhalten vermögen; diefs liegt aber nicht darin, dafs sie etwa dem Boden mehr Asche entziehen, sondern ist lediglich der Construction der Krone, welche dem das Laub entführenden Wind Durchzug durch die Bestände gestattet, zuzuschreiben. Die Aschenanalysen von einzelnen Baumtheilen solcher lichtbedürftigen Holzarten, wie der Rüster, der Esche, des Ahorns, der Elzbeere und Kirsche zeigen, dafs diese Baumarten verhältnifsmäfsig nicht reich an anorganischen Stoffen sind. — Sollte indessen Jemand unseren Folgerungen die allgemeine Gültigkeit absprechen, so müssen wir ihn darauf verweisen, die fehlenden Analysen noch anzustellen.

Obgleich wir wissen, dafs die Waldwirthschaft des Wechsels mit den Holzarten nicht *bedarf*, so fragt es sich doch, ob es nicht räthlich sey, einen solchen Wechsel eintreten zu lassen. Wir sehen aus den mitgetheilten beiden Analysen, dafs die Kiefer dem Boden weit weniger Asche entzieht, als die Buche. Sie nimmt nur halb so viel Kalk, Bittererde und Alkalien, viel weniger Phosphorsäure und Kieselsäure auf; es ist demnach sehr wahrscheinlich, dafs die Buche vortrefflich nach der Kiefer gedeihen müsse, da diese den Boden nicht so sehr in Anspruch nimmt, als jene.

Die Erfahrung hat allerdings gelehrt, dafs die Buche weit kräftiger nach der Kiefer wächst, als wenn man sie in ununterbrochener Folge anzieht. Wir nehmen keinen Anstand, dieses günstige Wachsthum, wenigstens zum Theil, auf Rechnung der verschiedenen Aschequantitäten zu setzen, welche beide Holzarten dem Boden entziehen. Doch mag auch der Schutz, den die Kiefer mit ihrem nicht zu dichten und nicht allzu lichten Baumschlag, besonders im Frühjahr und Herbst, der Zeit der Spät- und Frühfröste, der Buche gewährt, viel zum freudigen Gedeihen der letzteren beitragen. Ferner kommt hier noch die unter der Kiefer sich erzeugende Moosdecke in Betracht (meist aus Hypnum purum, splendens, cupressiforme, triquetrum etc. bestehend), welche die Feuchtigkeit einsaugt und hält und, wenn sie abstirbt, der Buchenpflanze eine gar nicht unbeträchtliche Quantität anorganischer Stoffe zur Disposition stellt. In Bezug auf seinen Aschengehalt vermag das Moos vollständig das Laub zu vertreten; die nachstehende, gleichfalls von dem unermüdlichen Vonhausen ausgeführte, Analyse giebt dafür den schönsten Beleg :

	Laub	Moos
Eisenoxyd	0,42	3,32
Manganoxyduloxyd	2,46	—
Kalkerde	37,71	29,50
Magnesia	7,89	7,66
Kali	5,10	12,46
Natron	1,11	3,84
Kieselsäure	28,47	22,67
Phosphorsäure	4,82	11,24
Schwefelsäure	1,30	2,73
Chlor	0,22	1,92
Kohlensäure	10,55	4,97
Summe	100,05	100,31.

Dem *regelmäfsigen* Wechsel mit den Holzarten stellen sich

in der forstwirthschaftlichen Praxis viele Schwierigkeiten entgegen, so dafs es in den wenigsten Fällen vortheilhaft seyn möchte, von einer Holzart zur andern überzugehen.

Wo der Boden von solcher Beschaffenheit ist, dafs er der Buche zusagt, da soll man sich nicht scheuen, die Kiefer in die Buche umzuwandeln; es kann ja immer so viel Nadelholz übergehalten werden, als nöthig ist, um den Bedarf an Bau- und Werkholz zu befriedigen. Aber nur selten wird man Gelegenheit zu solchen Umwandlungen finden, weil die Kiefer meist schon auf die schlechteren Bodenarten zurückgedrängt ist, auf denen die Buche nicht mehr fortkommt. Wo die Buche im Ueberflufs vorhanden ist, dagegen die Kiefer mangelt, empfiehlt es sich überdiefs aus merkantilischen Rücksichten, sie durch die Kiefer zu ersetzen.

Eine andere Schwierigkeit, welche dem Wechsel mit den Holzarten entgegensteht, liegt darin, dafs die Umwandlungen meist künstliche Nachzucht erforderlich machen, welche mit Kosten verknüpft sind, die um so mehr in die Wagschale drücken, als die geringen Roherträge in der Forstwirthschaft eine Steigerung der Productionskosten nicht wohl zulassen und der Mehrertrag an Masse, den man durch Umwandlungen erzielt, schwerlich die dafür gemachten Aufwände lohnt. Nur dann, wenn es feststeht, dafs einer Holzart ihr bisheriger Standort nicht zusagt, oder dafs ihr Anbau über die localen Bedürfnisse hinaus ausgedehnt ist, kann man sich zu Umwandlungen veranlafst sehen. Immerhin bleibt die Anzahl der Baumarten, mit deren Anbau der Forstwirth abwechseln kann, sehr beschränkt, weil wir nur wenige Holzarten besitzen, denen die Fähigkeit zukommt, die Bodenkraft zu erhalten und zu mehren. Dem Landwirth steht eine viel gröfsere Anzahl von Gewächsen zu Gebote, die er nach einander cultiviren kann.

In der Natur gewahren wir häufig Umwandlungen, welche ohne das Zuthun des Menschen von Statten gehen. Die Grenzen

der Holzarten verrücken sich fortwährend. Täglich laufen Berichte über das Verschwinden mancher Holzarten an gewissen Localitäten ein.

Einige Schriftsteller sind der Ansicht, die Holzgewächse hätten ein natürliches Bestreben, ihre Standorte zu räumen. Diese Meinung hat Gand ausgesprochen; als die Ursache des Wechsels der Holzarten sieht er insbesondere die Verschiedenartigkeit der Nährstoffe an, welche sie aus dem Boden aufnehmen. Gand hat dabei nur die procentische Zusammensetzung der Aschen im Auge, die uns aber, wie schon bemerkt, gar keinen Maſsstab für das Bodenaussaugungsvermögen einer Pflanze giebt. Gand baut seine Schlüsse auf die Voraussetzung, daſs der Boden öfters die für eine gewisse Pflanzenspecies geeigneten Elemente nur in geringer Menge enthalte, daſs daher diese Pflanzenart in einer solchen Erde nur so lange zu wachsen vermöge, als jene Elemente ausreichten; sodann werde eine andere, in ihren Nährmitteln verschiedene, Species die erstere ersetzen. Dieſs — schlieſst Gand — ist im Allgemeinen die Ursache des Wechsels, den wir in der Vegetation wahrnehmen und der nicht bloſs auf Feldern und Wiesen, sondern sich auch auf augenfällige Weise hinsichtlich der Waldbäume zeigt, sowohl, wenn man sie im Einzelnen, als in ganzen Beständen betrachtet.

Als Gand seine Hypothese des Wechsels der Holzarten aufstellte, wuſste er noch nicht, was uns jetzt durch die Analysen Vonhausen's bekannt ist, daſs die Quantität Asche, welche die ungenügsame Buche dem Boden entzieht, eine sehr unbedeutende ist, verglichen mit derjenigen der meisten Agriculturgewächse. Aber das konnte er als Forstmann wissen, daſs die Erfahrung mit seiner Erklärung in directem Widerspruch steht. Gerade diejenigen Holzarten, welche am meisten Anprüche auf Bodenkraft machen, wie die Buche und die Weiſstanne (Pinus Abies d. R.), besitzen vor vielen andern

das Vermögen, die Güte des Bodens zu erhalten, ja sie vermehren dieselbe noch, wenn sie nur geschlossene Wälder bilden. Wir haben zu wiederholten Malen darauf aufmerksam gemacht : seit Jahrtausenden bedecken die Buche und die Tanne ganze Länderstrecken, und trotzdem hat der Boden unter ihnen sich nicht ausgetragen. Die Ursache des Wechsels der Holzarten mufs auf eine andere Weise erklärt werden.

Herr Gand greift weiter zu der Wurzelsecretionshypothese de Candolle's; er baut auf die zweifelhafte Beobachtung des Herrn Yvart, wonach der Maulbeerbaum nicht mehr gedeihen soll, wenn er auf die abgestorbenen Wurzeln seines Vorgängers stofse, und auf die angebliche Erfahrung, die Tessier und Thonin in eben derselben Weise an der Ulme gemacht haben, ganz allgemein den Satz, dafs ein Baum nicht mehr fortkomme, wenn man ihn auf den Standort seines Vorgängers pflanze. Herr Gand dachte freilich nicht daran, dafs in Buchen-, Fichten- und Tannenverjüngungsschlägen die Stocklöcher der Mutterbäume nicht kahl bleiben, sondern sich mit Pflanzen derselben Species besamen.

Da ein weiteres Eingehen auf diesen Gegenstand mich zu sehr auf das forstwissenschaftliche Gebiet führen würde, welches für viele Leser dieser Annalen kein specielles Interesse bieten möchte, so sehe ich mich veranlafst, hier abzubrechen und verweise nur noch auf meine demnächst bei Enke in Erlangen erscheinende Schrift : „Ueber das Verhalten der Waldbäume gegen Licht und Schatten", in welcher ich meine Ansichten über den Wechsel der Holzarten in ausführlicher Darstellung niedergelegt habe.

Giefsen.

Notiz über die Kaffeebohnen;

von Prof. *Rochleder* *).

Schon vor längerer Zeit hat Schrader bei der Untersuchung der Kaffeebohnen die Beobachtung gemacht, dafs der eigenthümliche Extractivstoff des Kaffees, d. h. ein Gemenge von Kaffeegerbsäure mit kaffeegerbsauren Salzen und Caffeïn, bei der trockenen Destillation eine krystallisirte Substanz liefere, die in ihrem Verhalten gegen Eisenoxydsalze Aehnlichkeit mit dem Producte der trockenen Destillation des Galläpfelgerbstoffes (Pyrogallussäure) habe. Ich unterwarf reine, bei 100° C. getrocknete Kaffeegerbsäure der trockenen Destillation. Es destillirt unter Aufblähen der schmelzenden Masse anfangs Wasser, dann eine dicke Flüssigkeit von gelblicher Farbe und schwachem Geruch nach Carbolsäure über, welcher einige Tröpfchen eines braunen, dickflüssigen Oeles beigemengt sind. Dabei bleibt eine sehr grofse Menge einer blasigen Kohle in dem Destillirgefäfse zurück. Wechselt man während der Destillation die Vorlage und fängt das Destillat für sich auf, welches dickflüssig ist, so erstarrt es alsbald zu einer weifsen krystallinischen Masse. Diese krystallisirte Materie besitzt alle Eigenschaften des Brenzcatechin.

Die Ausbeute ist sehr gering und mit Berücksichtigung der grofsen Menge zurückbleibender Kohle und gebildeten Wassers, läfst sich der Procefs der trockenen Destillation der Kaffeegerbsäure durch folgendes Schema, als der Wahrheit zunächst kommend, versinnlichen : 2 Aequivalente Kaffeegerbsäure =

$$C_{28}\,H_{16}\,O_{14} = \underbrace{C_{12}\,H_{6}\,O_{4}}_{\text{Brenzcatechin.}} + C_{16} + 10\,HO.$$

*) Nebst den beiden folgenden Abhandlungen aus dem December-Hefte des Jahrganges 1851 der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie der Wissenschaften vom Verf. mitgetheilt.

Wir sehen, dafs durch Einwirkung der Wärme eine Spaltung der Kaffeegerbsäure eintritt, analog derjenigen, welche diese Säure erleidet, wenn sie bei Gegenwart von überschüssigem Alkali der Luft ausgesetzt wird. Das Product, das unter diesen Umständen sich bildet, enthält ebenfalls C_{12} H_{6} nur mit einer andern Menge von Sauerstoff verbunden.

Die Bildung von Brenzcatechin aus der Kaffeegerbsäure bringt diese Säure in nähere Beziehung zum Catechin, welches in einer Pflanze derselben natürlichen Familie (Uncaria Gambir.) gebildet wird.

Ich habe den Versuch, die Spaltung der Kaffeegerbsäure durch Einwirkung mäfsig verdünnter Säuren bei der Siedhitze des Wassers zu bewirken, ohne Erfolg gemacht. Nach achtstündigem Kochen einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Kaffeegerbsäure unter zeitweisem Ersatz des verdunsteten Wassers hatte sich durch Oxydation auf Kosten des Sauerstoffes der Luft etwas Viridinsäure gebildet, der gröfste Theil der Säure aber war unverändert geblieben.

Ich habe bemerkt, dafs die Kaffeegerbsäure ein eigenthümliches Oxydationsproduct liefert, wenn sie der Luft in einer Lösung dargeboten wird, die doppelt-kohlensauren Kalk enthält.

Das dabei entstehende Product ist stets von Viridinsäure begleitet, es ist aber in Wasser, besonders bei Gegenwart einer freien Säure, unlöslich, von violettschwarzer Farbe; die Kalkverbindung ist ebenfalls dunkel violett.

Pfaff hat angegeben, dafs das wässerige Decoct der Kaffeebohnen durch Bleizuckerlösung gefällt werde, dafs dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt eine Flüssigkeit gebe, die bis zur Syrupsconsistenz verdunstet durch Alkohol in einen löslichen Theil, Kaffeegerbsäure, und einen unlöslichen, Kaffeesäure, zerlegt werde.

Ich habe das Verfahren von Pfaff wiederholt und dabei nur die Abänderung gemacht, dafs das wässerige Decoct der

Kaffeebohnen partiell mit Bleizucker ausgefällt wurde. Die ersten Mengen des Niederschlages enthalten kleine Mengen von einer Säure, die alle Reactionen der Citronsäure zeigt, aber höchstens ein paar Grane auf ein Pfund Kaffeebohnen ausmacht. Die später erzeugten Niederschläge enthalten nichts mehr von dieser Säure. Die durch Alkohol gefällte Masse in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und nach und nach in eine kochende Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd eingetragen, der gelbe Niederschlag mit heifsem Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt gab eine Flüssigkeit, die alle Reactionen der Kaffeegerbsäure zeigte. Zur Syrupsdicke verdunstet und mit Alkohol versetzt, schieden sich einige unwägbare Flocken einer unlöslichen Materie aus.

Es sind demnach nicht zwei Säuren, Kaffeegerbsäure und Kaffeesäure, sondern aufser Spuren von Citronsäure nur Kaffeegerbsäure in den Kaffeebohnen enthalten. Dafs die sogenannte Kaffeesäure von Pfaff in wässeriger Lösung an der Luft braun wird, kömmt von dem Alkaligehalte her (kaffeegerbsaures Kali und Natron werden an der Luft braun, selbst bei Zusatz von Ammoniak nur braun, nicht grün). Dafs sie den Geruch des gebrannten Kaffee in höherem Grade beim Erhitzen liefert, als die freie Säure, ist nicht zu wundern, da bei Gegenwart von Basen andere Zersetzungsproducte bei der trockenen Destillation gebildet werden müssen, als bei Abwesenheit derselben.

Wird das wässerige Decoct der Kaffeebohnen nicht partiell sondern vollständig mit Bleizuckerlösung ausgefällt und dieser Niederschlag mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt und die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdampft, so hat man aufser Kaffeegerbsäure und kaffeegerbsauren Salzen auch Citronsäure in der syrupdicken Flüssigkeit. Bei Zusatz von Alkohol fallen dann Kaffeegerbsäure und citronsaure Salze nieder. Löst man diesen Niederschlag in Wasser und fällt die Flüssig-

keit mit Bleizuckerlösung, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der Citronsäure und Essigsäure mit Bleioxyd verbunden enthält; die Kaffeegerbsäure oder ihr Bleioxydsalz bleibt in der essigsäurehaltenden Flüssigkeit gelöst.

Ein so dargestelltes Bleisalz wurde vor längerer Zeit dargestellt und die Analyse in den Annalen der Chemie von Liebig und Wöhler publicirt (Band 63, S. 200, Jahrg. 1847). Das Salz war nach der Formel 5 Pb O + C_{12} H_5 O_{11} + C_4 H_3 O_3 zusammengesetzt, ich vermuthete damals, es mit einer eigenthümlichen Säure C_{16} H_8 O_{14} zu thun zu haben.

Untersuchung der Blüthenknospen von Capparis spinosa;

von Prof. *Rochleder* und Prof. *Hlasiwetz.*

Die Blüthenknospen von *Capparis spinosa*, mit Essig und Salz eingemacht, bilden einen Handelsartikel, sie werden als Zuthat zu verschiedenen Speisen gesetzt.

Wir haben mit den Kappern, in dem Zustande wie sie im Handel vorkommen, einige Versuche angestellt, deren Resultate wir hier mittheilen.

Die Kappern wurden mit soviel Wasser übergossen, dafs sie davon bedeckt waren, einige Stunden stehen gelassen, dann auf ein Sieb gebracht, um das Wasser abfliefsen zu lassen und mit den Händen ausgedrückt. Dieses Verfahren, was den Zweck hat, die grofse Menge Essigsäure und Salz, welche den Kappern zugesetzt werden, zu entfernen, wurde noch zwei Mal wiederholt.

Man kocht darauf die Kappern mit Wasser aus und sucht möglichst concentrirte Abkochungen zu erhalten. Das Decoct wird durch ein Sieb von den Kappern getrennt, und diese noch

einmal mit Wasser ausgekocht. Es lohnt sich nicht, eine dritte Abkochung vorzunehmen.

Die beiden vereinigten Decocte läfst man an einem kühlen Orte durch vierundzwanzig Stunden ruhig stehen. Nach dieser Zeit findet man eine grofse Menge voluminöser Flocken von lichtgelber, beinahe weifser Farbe in der braunen Flüssigkeit schwimmen. Man bringt die Flüssigkeit auf Filter, läfst die braune Mutterlauge ablaufen, und legt die Filter, ohne sie vorher auszuwaschen, auf Löschpapier. Wenn sie vollkommen getrocknet sind, läfst sich die darauf befindliche Substanz ohne Verlust in zusammenhängenden Blättern abnehmen. Unter dem Mikroscope erscheinen diese Blätter als eine verfilzte Masse von nadelförmigen Krystallen.

Um diese Substanz zu reinigen löst man sie in kochendem Alkohol auf und filtrirt die braungrüne siedende Lösung. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer gallertartigen Substanz. Das alkoholische Filtrat wird mit dem vierten Theil seines Volumens Wasser vermischt und der Alkohol im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand erstarrt nach dem Abkühlen zu einem Brei, den man auf einem Filter abtropfen läfst und zwischen Löschpapier prefst. Diese geprefste Masse löst man in der eben erforderlichen Menge kochenden Wassers, filtrirt die siedende Flüssigkeit auf einem heifs gehaltenen Trichter und läfst sie erkalten. Sie erstarrt zu einem gelatinösen Brei von mikroscopischen Krystallen. Durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren erhält man diesen Körper rein.

Die Substanz stellt im reinen Zustande verfilzte kleine Nadeln von weifser Farbe, mit einem Stich in's Schwefelgelbe dar, wenn sie aus Wasser krystallisirt erhalten wurde. Aus Alkohol krystallisirt sie in etwas gröfseren Nadeln von blafsschwefelgelber Farbe. Diese Farbe ist der Substanz eigenthümlich. In nicht vollkommen trockenem Zustande nimmt die gelbe Farbe in ammoniakhaltender Luft zu.

In kaltem Wasser ist dieser Körper sehr wenig löslich, selbst siedendes Wasser löst nur wenig davon auf, beim Abkühlen fällt das Gelöste beinahe gänzlich nieder. Alkohol löst mehr davon wie Wasser, und die heiſs gesättigte Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, die Substanz krystallisirt erst durch Verdunsten des Alkohols heraus. Aether löst ebenfalls geringe Mengen dieses Körpers.

In alkalischen Flüssigkeiten, in Kali-, Natron-, Ammoniak-, Kalk- oder Barytwasser löst sich derselbe mit Leichtigkeit. Alle diese Lösungen haben die gelbe Farbe des einfach-chromsauren Kali. An der Luft stehen gelassen, absorbiren diese Lösungen Sauerstoff und nehmen eine dunkelbraune Farbe an.

Eine Lösung der Substanz in Wasser wird von Eisenchloridlösung intensiv grün gefärbt. Eine alkoholische Lösung derselben mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt giebt einen Niederschlag von schön chromgelber Farbe.

Die wässerigen Lösungen dieses Körpers reduciren die Oxyde der edlen Metalle langsam bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich in der Siedhitze des Wassers aus ihren Lösungen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt dieser Körper gegen Säuren. In heiſser Essigsäure löst er sich in groſser Menge. Beim Erkalten fällt nur ein Theil des Gelösten nieder, der übrige Theil scheidet sich aus, wenn die Essigsäure verdunstet, am besten an einem warmen Orte. Man erhält auf diese Art blumenkohlähnlich gruppirte Prismen.

Mit mäſsig concentrirten Mineralsäuren übergossen, färbt sich dieser Körper augenblicklich citrongelb, löst sich beim Erhitzen mit derselben Farbe. Beim Erkalten scheiden sich citrongelbe Flocken aus, die unter dem Mikroscope als sternförmig gruppirte vierseitige Prismen erscheinen. Mit kaltem Wasser übergossen verschwindet die gelbe Farbe sogleich, die Flocken färben sich blaſsgelb und lösen sich beim Erhitzen mit blaſsgelber Farbe. Die Flocken, die sich beim Erkalten

ausscheiden, sind blafsgelb und erscheinen unter dem Mikroscope ebenfalls als sternförmig gruppirte Nadeln. Löst man aber die durch Säuren erhaltenen dunkelgelben, oder die durch Wasser blafsgelb gewordenen Krystalle in Ammoniakflüssigkeit und scheidet durch eine verdünnte Säure die Substanz ab, so erscheint sie wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, die sie vor der Behandlung mit Säuren besessen hatte. Dieses Gelbwerden scheint auf einer Wasserentziehung zu beruhen.

Salpetersäure färbt den Körper in der Kälte gelb, beim Erhitzen löst er sich mit rother Farbe unter Gasentwickelung auf. Er kann aus dieser Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit olivengrüner Farbe auf.

Bei einer Temperatur von 100° C. erleidet diese Substanz keine Veränderung, bei höherer Temperatur schmilzt sie und erstarrt zu einem spröden, durchsichtigen Harze, das, zerrieben, ein blafsgelbliches Pulver giebt. Wird die Temperatur über den Schmelzpunkt gesteigert, so tritt Zersetzung ein, die geschmolzene Masse wird braun, bläht sich auf, und es bleibt eine voluminöse Kohle, während eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge flüchtiger Producte überdestillirt. Ganz dieselben Erscheinungen treten ein, wenn die Destillation in einem Strome von Ammoniakgas vorgenommen wird.

Alle diese Eigenschaften und das Verhalten dieses Körpers gegen verschiedene Reagentien stimmen mit den Eigenschaften und Reactionen einer Substanz überein, die Weiss in dem Kraute von *Ruta graveolens* entdeckt hat, die später von Bornträger näher untersucht wurde. Auch die Zusammensetzung ist dieselbe, welche Bornträger ermittelte. Die in den Kappern enthaltene Säure ist demnach *Rutinsäure*.

Wir setzen hier die bei der Analyse erhaltenen Zahlen neben jene, welche Bornträger bei der Analyse der Rutin-

säure aus *Ruta graveolens* erhalten hat. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet worden.

0,261 Substanz gaben 0,480 Kohlensäure und 0,134 Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.	Gef. v. Bornträger.
12 Aeq. Kohlenst.	= 900,0	50,00	50,15	50,34 — 50,27
8 „ Wasserst.	= 100,0	5,55	5,70	5,55 — 5,54
8 „ Sauerst.	= 800,0	44,45	44,15	44,11 — 44,19
	1800,0	100,00	100,00	100,00 — 100,00

Bornträger stellte das Bleisalz der Rutinsäure dar und fand es nach der Formel $C_{12}\ H_6\ O_6 + Pb\ O$ zusammengesetzt.

Das Bleisalz, welches wir durch Fällen einer Lösung von Rutinsäure in Weingeist mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung darstellten, gab folgende Zahlen bei der Analyse, die mit der bei 100° C. getrockneten Substanz angestellt wurde.

0,659 Substanz gaben 0,695 Kohlensäure und 0,183 Wasser.

0,260 Substanz gaben 0,116 Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung

		berechnet	gefunden
36 Aeq. Kohlenstoff	= 2700,0	28,85	28,72
22 „ Wasserstoff	= 275,0	2,95	3,09
22 „ Sauerstoff	= 2200,0	23,51	23,54
3 „ Bleioxyd	= 4183,5	44,69	44,62
	9358,5	100,00	100,00

Die Formel $C_{36}\ H_{22}\ O_{22} + 3\ Pb\ O$ ist zu betrachten als $(C_{12}\ H_8\ O_8,\ Pb\ O) + 2\ (C_{12}\ H_7\ O_7,\ Pb\ O)$.

Wir kommen jetzt auf die Flüssigkeit zurück, aus welcher sich die Rutinsäure abgeschieden hatte. Das Decoct der Kappern, aus welchem die Rutinsäure beim Erkalten krystallisirt, ist braun gefärbt von einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers. Man dampft diese Flüssigkeit bei einer, nicht bis zum Kochen gehenden Temperatur in flachen Schalen ein, bis sie schwache Syrupsconsistenz angenommen hat. Es scheidet sich braungefärbte, unreine Rutinsäure in kleiner Menge ab. Man

bringt die Masse auf ein Leinwandfilter und versetzt die durchgegangene Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Alkohol. Es scheidet sich eine Gallerte aus, so dafs die Flüssigkeit dadurch erstarrt. Man erhitzt darauf bis zum Kochen, wodurch sich die Gallerte zusammenzieht, und trennt sie durch ein Filtrum von der Flüssigkeit.

Diese gelatinöse Substanz ist im Wasser löslich, unlöslich in Alkohol, wird durch Bleizuckerlösung aus ihrer wässerigen Lösung in voluminösen, gallertigen Flocken gefällt. Sie enthält eine kleine Menge Pflanzenschleim, der durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker übergeführt werden kann. Beim Verbrennen hinterläfst sie eine grofse Menge Asche.

Wir führen hier das Resultat der Analyse dieser Substanz an, ohne auf die berechnete Formel dieser nicht vollkommen reinen Substanz einen Werth zu legen. Sie soll nur zeigen, dafs diese Substanz in die Classe der Pectinverbindungen zu reihen ist. Bei 100° C. getrocknet gaben

0,433 Substanz 0,508 Kohlensäure und 0,209 Wasser,

0,200 Substanz hinterliefsen 0,021 Asche oder 10,5 pC.

Diefs giebt nach Abzug der Asche berechnet folgende Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden nach Abzug der Asche
56 Aeq.	Kohlenstoff	4200,0	35,90	35,74
56 „	Wasserstoff	700,0	5,98	5,99
68 „	Sauerstoff	6800,0	58,12	58,27
		11700,0	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{56}H_{56}O_{68}}_{\text{Rohe Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}H_{21}O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + \underbrace{C_{28}H_{19}O_{27}}_{\text{Ueberpectinsäure.}} + 16\ HO.$$

Um die Gallerte zu reinigen, wurde ihre wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt, gekocht, die Gallerte mit Alkohol ausgefällt und mit Alkohol ausgewaschen. Um das Auswaschen so vollständig als möglich zu bewerkstelligen, wurde die mit

Alkohol gefällte Gallerte auf Leinwand gebracht und ausgepreſst, in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und wieder zwischen Leinwand gepreſst, und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis der Alkohol salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr trübte.

Die so gereinigte Gallerte wurde bei 100° C. getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,333 Substanz gaben 0,4825 Kohlensäure und 0,163 Wasser.

0,440 Substanz lieſsen 0,018 Asche, d. i. 4,09 pC.

Dieſs entspricht auf 100 Theile berechnet nach Abzug der Asche folgender Zusammensetzung und Formel :

			berechnet		gefunden
28	Aeq.	Kohlenstoff	2100,0	41,27	41,16
23	„	Wasserstoff	287,5	5,65	5,66
27	„	Sauerstoff	2700,0	53,08	53,18
			5087,5	100,00	100,00

$$\underbrace{C_{28}\,H_{23}\,O_{27}}_{\text{Gereinigte Gallerte.}} = \underbrace{C_{28}\,H_{21}\,O_{25}}_{\text{Pectinige Säure.}} + 2\ HO.$$

Es ist nicht ohne Interesse zu sehen, daſs diese, in die Pectinreihe gehörigen Körper in den Blüthenknospen sich vorfinden, da in den Früchten ihr Vorkommen so häufig ist.

Die Kelchblätter der Kappern sind mit weiſsen Punkten besetzt, die man auf den ersten Blick für Wachs halten könnte. Diese Punkte bestehen aus Rutinsäure, sie verschwinden bei Behandlung mit heiſsem Wasser, welches die Rutinsäure löst.

Die Eigenschaften der Rutinsäure kommen in vielen Punkten mit denen der schwachen Säuren überein, die wir in den Flechten antreffen. Die Fähigkeit der Rutinsäure mit Alkalien und alkalischen Erden gelbe Verbindungen zu liefern, die an der Luft unter Sauerstoff-Absorption braun werden, die Eigenschaft derselben mit Eisenoxydsalzen eine grüne Färbung zu geben, mit Bleioxyd gelbe unlösliche Verbindungen zu liefern,

bringen die Rutinsäure in eine wahrscheinliche Beziehung zu den Gerbsäuren, die in der Familie der Rubiaceae vorkommen.

Diese Säuren gehen unter Einwirkung kräftiger Agentien in Verbindungen über, die weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, als die Säuren. Während in den Säuren auf 14 Aeq. Kohlenstoff 8 Aeq. Wasserstoff enthalten sind, finden sich in diesen abgeleiteten Verbindungen 12 Aeq. Kohlen- und 6 Aeq. Wasserstoff, verbunden mit 5 oder 6 Aequivalenten Sauerstoff. Diese Säuren lassen sich als gepaarte Verbindungen eines Kohlenhydrates mit einem Körper betrachten, der eine der Rutinsäure ganz ähnliche Zusammensetzung besitzt. Die Eigenschaften dieser Säuren, die Fähigkeit, gelbe unlösliche Salze mit Bleioxyd zu bilden, lösliche mit den Alkalien, Eisenoxydsalze grün zu färben, würden offenbar von den, mit einem Kohlenhydrat gepaarten, der Rutinsäure ähnlichen Körpern abzuleiten seyn.

Das Wasser, womit die Kappern von der gröfsten Menge Essigsäure und viel Kochsalz befreit wurden, enthält beinahe die ganze Menge des Stoffes, welchem die Kappern ihren eigenthümlichen Geruch verdanken.

Das Waschwasser von zehn Pfunden Kappern wurde im Sandbade destillirt, bis der dritte Theil übergegangen war. Das Destillat enthielt Essigsäure, welche leicht weggenommen werden konnte. Es zeigte sich keine Spur eines flüchtigen Oeles auf dem Wasser, welches einen durchdringenden scharfen und knoblauchartigen Geruch besafs, wohl aber schwammen Flocken einer festen Substanz auf dem Wasser und lagen auf dem Boden des Gefäfses, sie betrugen aber kaum mehr als einen Gran dem Gewichte nach, zu wenig, um eine Untersuchung möglich zu machen. Eine Untersuchung der übrigen Bestandtheile wird durch das viele Salz und die Essigsäure so umständlich, dafs wir davon abstanden.

Wenn einige Centner von *Capparis spinosa* (die ganze Pflanze), die bestellt wurden, angelangt seyn werden, wird die Untersuchung dieser Pflanze sogleich fortgesetzt werden, um die Lücken auszufüllen, welche sich in der obigen Arbeit finden.

Prag den 25. November 1851.

P. S. Dieser Arbeit wird eine Anzahl von Untersuchungen über eine Reihe von Substanzen folgen, welche ich mit dem Namen von Genufsmitteln bezeichnen möchte, da sie von den Menschen genossen werden, ohne dafs sie als Nahrungsmittel zu betrachten sind, schon der geringen Menge wegen, in der sie verzehrt werden.

Ueber die Wurzel der Rubia tinctorum;

von Prof. *Rochleder*.

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Abhandlung *) unter dem Namen Ruberythrinsäure eine Substanz beschrieben, welche sich durch ihr Verhalten gegen Säuren und Alkalien auszeichnet, durch deren Einwirkung sie sich in Zucker und Alizarin spaltet. Die Substanz war zur Analyse im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Ich habe aus Gründen, die ich weiter unten auseinandersetzen werde, vermuthet, dafs die bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum getrocknete Substanz noch Wasser enthalte und eine neu dargestellte Menge derselben bei 100° C. getrocknet.

Hr. R. Schwarz erhielt bei der Analyse derselben von

*) Vergl. diese Annalen, LXXX, 321. D. R.

0,2365 Substanz 0,4720 Kohlensäure, d. i. 54,42 pC. Kohlenstoff. Die im Vacuo getrocknete Substanz gab 54,54 pC. Kohle. Es läfst sich also bei 100° C. aus der Ruberythrinsäure kein Wasser weiter austreiben.

Ich habe mich vergebens bemüht, die Spaltung der Ruberythrinsäure in Alizarin und Zucker durch Emulsin zu bewerkstelligen, die Säure blieb unverändert. Dieses negative Resultat bei Anwendung des Fermentes der Mandeln ist natürlich kein Beweis, dafs nicht im Krapp oder andern Pflanzen Fermente enthalten seyn können, welche diese Spaltung mit Leichtigkeit bewerkstelligen.

Ich habe es für ganz überflüssig gefunden, Versuche über die Zusammensetzung des Alizarin und Purpurin anzustellen, da diese beiden Stoffe durch die Arbeiten von Schunck, Debus, Strecker und Wolff ohnediefs genauer gekannt sind, als es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel der Fall war.

Ich halte es nicht für überflüssig auf den in die Augen fallenden Zusammenhang hinzuweisen, der zwischen dem Alizarin und einem Stoffe zu bestehen scheint, den ich vor neun Jahren gemeinschaftlich mit Heldt aus *Parmelia parietina* dargestellt und Chrysophansäure genannt habe. Nach den jetzt geltenden Atomgewichten *) berechnet, ist die Zusammensetzung dieser Säure nach den damals angestellten Analysen **) folgende :

			berechnet		gefunden	
20	Aeq.	Kohlenstoff	1500,0	68,18	67,91	68,10
8	„	Wasserstoff	100,0	4,55	4,56	4,60
6	„	Sauerstoff	600,0	27,27	27,53	27,30
			2200,0	100,00	100,00	100,00

*) C = 75; H = 12,5.

**) Annal. d. Chemie u. Pharmacie von Fr. Wöhler u. J. Liebig, Bd. XLVIII, S. 13.

Dieser Farbstoff wurde später von Schlofsberger und Döpping in der Wurzel der Rhabarber gefunden und mit denselben Resultaten analysirt.

Die Formel C_{20} H_{6} O_{6} läfst sich, wie schon damals bemerkt wurde, betrachten als Naphtalin C_{20} H_{8} mehr 6 Aeq. Sauerstoff. Als Hydrat betrachtet, ist seine Formel C_{20} H_{7} O_{5} + HO. Dieser Formel nach unterscheidet sich die Chrysophansäure von dem Alizarin durch ein Aequivalent Wasserstoff, das sie mehr, und ein Aequivalent Sauerstoff, das sie weniger enthält als letzteres. C_{20} H_{7} O_{5} = C_{20} H_{6} O_{6} + H—O. Demnach bestünde derselbe Zusammenhang zwischen Chrysophansäure und Alizarin wie zwischen Aldehyd und Essigsäure.

Der nahe Zusammenhang, der durch die Zusammensetzung angedeutet wird, erhält noch weiters in hohem Grade Wahrscheinlichkeit durch die grofse Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Körper. Ich setze zur leichteren Uebersicht die entsprechenden Eigenschaften beider Stoffe neben einander.

Chrysophansäure.	Alizarin.
Goldgelbe Nadeln.	Orangegelbe Nadeln.
Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.	Bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von Kohle theilweise unzersetzt flüchtig.
Beinahe unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser.	Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Wasser.
Mit intensiv-gelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.	Mit dunkelgelber Farbe in Alkohol und Aether löslich.
Mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure löslich, ohne Zersetzung. Durch Zusatz von Wasser aus der schwefelsauren Lösung in gelben Flocken unverändert fällbar.	Löslich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung läfst auf Zusatz von Wasser das Alizarin unverändert in gelben Flocken fallen.
Löslich in Kali- und Natronlösung mit prachtvoll rother Farbe. Die Lösungen werden durch Säuren unter Abscheidung gelber Flocken entfärbt.	Löslich in Kalilauge mit prachtvoll rother Farbe in durchfallendem, veilchenblauer Farbe in reflectirtem Lichte. Die Lösung wird durch Säuren unter Fällung gelber Flocken entfärbt.

Chrysophansäure.	Alizarin.
Die Auflösung in Ammoniak ist blutroth.	Die ammonikalische Lösung ist purpurroth.
Die trockene Verbindung mit Kali ist indigblau.	Die Kali- und Baryt-Verbindung ist dunkelviolet.

Das Bleisalz der Chrysophansäure ist zinnoberroth wie das Bleisalz der Ruberythrinsäure. Die alkalischen Lösungen der Chrysophansäure sind von denen des Purpurin nicht zu unterscheiden.

Die Zahlen, welche Debus bei der Analyse des Purpurin und der Bleiverbindung desselben erhielt, führten ihn zur Formel $C_{15} H_5 O_5$ und $C_{15} H_4 O_4$, PbO. Strecker und Wolff berechnen dafür die Formeln $C_{18} H_6 O_6$ und $5 (C_{18} H_5 O_5) + 6 PbO = 4 (C_{18} H_5 O_5, Pb O) + C_{18} H_5 O_5, 2 PbO$.

Das Purpurin giebt bei der Oxydation nach Strecker und Wolff dieselben Producte wie das Alizarin, Oxalsäure und Phtalsäure. Diese beiden Chemiker führen an, dafs ein Unterschied von 2 Aeq. Kohlenstoff bei zwei nahe verwandten Körpern ein ungewöhnliches Verhältnifs sei.

Diese Anomalie fällt weg, wenn man für das Purpurin die Formel $C_{60} H_{20} O_{20}$ annimmt. Die Formel der Bleiverbindung von Debus ist dann $= C_{60} H_{16} O_{16} + 4$ PbO. Es sind vier Aquivalente Wasser durch vier Aequivalente Bleioxyd ersetzt.

Das Purpurin würde nach dieser Formel sich von dem Alizarin durch ein drei Mal so hohes Atomgewicht und 2 Aeq. Wasser unterscheiden, die es im freien Zustande mehr enthielte als das Alizarin. Daraus wäre es erklärlich, warum es bei der Oxydation dieselben Producte wie das Alizarin liefert.

Ein Aequivalent Purpurin würde in drei Aeq. Alizarin unter Verlust von zwei Aequivalenten Wasser zerfallen, dieses Alizarin würde durch Zufuhr von Sauerstoff in Oxalsäure und Phtalsäure zerfallen.

Strecker und Wolff haben aus gegohrenem Krapp Purpurin frei von Alizarin erhalten. Es wäre denkbar, dafs die Bildung von Purpurin hierbei analog der Bildung des Kartoffelfuselöles bei der Weingährung vor sich gegangen wäre. Wie Liebig in seinen „chemischen Briefen" bemerkt, können 2 Aeq. Kartoffelfuselöl gebildet werden, indem 5 Aeq. Alkohol, 6 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser abgeben. Wenn die Ruberythrinsäure bei der Gährung des Krappes sich zerlegt, können statt 1 Aeq. Zucker und 3 Aeq. Alizarin, Purpurin und Alkohol und Kohlensäure oder Purpurin und Milchsäure entstehen. Drei Aequivalente Alizarin $= C_{60} H_{18} O_{18}$ können unter Abgabe von 2 Aeq. Wasserstoff und Sauerstoff ein Aequivalent wasserfreies Purpurin erzeugen.

Ich habe mich überzeugt, dafs Krapp, an feuchten Orten aufbewahrt, wo er oberflächlich zu schimmeln begann, viel weniger Ruberythrinsäure enthielt, als zuvor.

Ich gehe nun auf eine andere Substanz über, die mit der Ruberythrinsäure im nächsten Zusammenhange steht, wenn sie nicht damit identisch ist. Anderson hat vor einigen Jahren eine Untersuchung über einige Farbstoffe der *Morinda citrifolia* (aus der Familie der Rubiaceae) veröffentlicht. Er fand in der Wurzel dieser Pflanze, die in Ostindien zum Färben dient, einen gelben Farbstoff, den er Morindin nannte, der durch Schwefelsäure und trockene Destillation in einen andern Farbstoff, das Morindon, übergeführt werden konnte. Dieses Morindon scheint nichts als Alizarin zu sein, das Morindin dagegen Ruberythrinsäure. Anderson stellte für das Morindin die Formel $C_{28} H_{15} O_{15}$, für das Morindon die Formel $C_{28} H_{10} O_{10}$ auf. Demnach entstünde das Morindon aus Morindin durch Verlust von 5 Aeq. Wasser.

Ich stellte hier wieder die Eigenschaften des Morindin, wie sie Anderson beobachtete, neben die entsprechenden Eigen-

schaften der Ruberythrinsäure, die ich in dem ersten Theile dieser Abhandlung beschrieben habe.

Morindin.	Ruberythrinsäure.
Das Morindin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln von gelber Farbe.	Ebenso.
Wird von Alkalilösungen mit rother Farbe aufgenommen.	Ebenso.
Löslich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser werden gelbe Flocken gefällt, die sich in Alkalien mit violetter Farbe lösen.	Ebenso.
Mit basisch-essigsaurem Bleioxyd flockiger, scharlachrother Niederschlag.	Ebenso.
Kalk- und Barytwasser geben voluminöse rothe Niederschläge.	Ebenso.
Eisenchloridlösung giebt keinen Niederschlag, die Lösung ist braun.	Ebenso.
Die ammonikalische Lösung gibt mit Alaunlösung einen rothen Lack.	Ebenso.
Beim Erhitzen entsteht gelbrother Dampf, der sich zu rothen Nadeln verdichtet, die in Alkalien mit violetter Farbe sich lösen. Es bleibt Kohle zurück.	Ebenso.

Anderson hat mit dem Morindin Zeuge, die mit Alaun- oder Eisenbeize versehen waren, nicht färben können, eben so wenig ist ein Färben solcher gebeizter Zeuge mit Ruberythrinsäure möglich. Der einzige Unterschied zwischen Morindin und Ruberythrinsäure ist der, dafs Morindin nach Anderson aus einer siedenden, wässerigen Lösung sich in gallertigen Flocken ausscheidet, die keine Anzeichen von Krystallisation zeigen und beim Filtriren das Filter verstopfen, während eine heifse Lösung von Ruberythrinsäure beim Erkalten Flocken fallen läfst, die aus Krystallen bestehen.

Das Morindin gab bei der Analyse, die Anderson damit anstellte, 55,42 pC. Kohlenstoff und 5,11 pC. Wasserstoff im Mittel aus drei Verbrennungen. Die Substanz war bei 100° C. getrocknet. Die Zusammensetzung weicht von der, welche die Ruberythrinsäure besitzt, im Wasserstoffe gar nicht ab, im Kohlenstoffe differirt sie um 0,89 pC. Ob dieses von einer Unreinigkeit herrührt oder nicht, konnte ich nicht nachweisen, da ich keine Wurzel von *Morinda citrifolia* und kein Morindin besafs. Anderson gibt an, dafs sein Morindin von einem kleinen Kalkgehalte durch Alkohol, der mit Salzsäure angesäuert war, befreit worden sei. Es wäre sehr leicht möglich, dafs dabei eine Spur Alizarin entstanden wäre, welche Beimengung sehr gering zu sein braucht, um den Kohlenstoffgehalt um 0,89 pC. zu erhöhen, da das Alizarin bei 100° C. getrocknet um mehr als 14 pC. Kohlenstoff mehr enthält, als die Ruberythrinsäure.

Die Identität des Morindons mit Alizarin ist ferner im höchsten Grade wahrscheinlich. Ich setze die Eigenschaften, so weit sie von Anderson vom Morindon angegeben wurden, neben die entsprechenden Eigenschaften des Alizarin.

Morindon.	Alizarin.
Krystallisirt beim Sublimiren in rothen Nadeln.	Gleichfalls.
Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, aus diesen Lösungen beim Verdunsten krystallisirend.	Gleichfalls.
Von Alkalien mit prächtig violetter Farbe auflöslich.	Ebenso.
Mit Barytwasser kobaltblauer Niederschlag.	Mit Barytwasser dunkel violetter Niederschlag.
Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge tief rosenroth, mit Eisenbeize versehene Zeuge violett und schwarz.	Ebenso.

Morindon.	Alizarin.
Es entsteht aus dem gelben Morindon durch Einwirkung der Schwefelsäure und trockene Destillation.	Bildet sich aus der gelben Ruberythrinsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure und bei der trockenen Destillation.

Die Analyse, welche Anderson mit dem Morindon anstellte, gab Zahlen, die der Formel $C_{20} H_7 O_7$, also Alizarin + einem Aequivalent Wasser besser entsprechen, als der, welche Anderson darauf berechnete.

			berechnet	gef. v. Anderson
20	Aeq.	Kohlenstoff	65,57	65,81
7	„	Wasserstoff	3,83	4,18
7	„	Sauerstoff	30,60	30,01
			100,00	100,00.

Die *Morinda citrifolia* scheint also denselben Farbstoff wie die *Rubia tinctorum* zu enthalten. Anderson hat diese Aehnlichkeit bemerkt, konnte sie aber damals nicht verfolgen, weil die Kenntnisse von den Farbstoffen des Krappes damals noch äufserst mangelhaft waren. Ich habe erwähnt, dafs Anderson auf das Morindon die Formel $C_{28} H_{15} O_{15}$ berechnet hat. Die Analysen der Ruberythrinsäure entsprechen ebensowohl der Formel $C_{56} H_{31} O_{31}$ als der Formel $C_{72} H_{40} O_{40}$, wie die nebenstehende Berechnung zeigt.

			berechnet	gefunden
56	Aeq.	Kohlenstoff	54,64	54,54—54,42
31	„	Wasserstoff	5,04	5,16
31	„	Sauerstoff	40,32	40,30
			100,00	100,00.

Die Analyse des ruberythrinsauren Bleioxydes stimmt ebenso nahe mit der Formel $C_{14} H_7 O_7$, 2 PbO.

		berechnet	gefunden
14 Aeq.	Kohlenstoff	22,70	22,74
7 „	Wasserstoff	1,89	2,00
7 „	Sauerstoff	15,13	15,82
2 „	Bleioxyd	60,20	59,44
		100,00	100,00.

Ein kleiner Ueberschufs an Ruberythrinsäure und dagegen eine kleine Menge Bleioxyd weniger wären durch eine beim Auswaschen beginnende Zersetzung des Salzes erklärlich.

Ziehen wir den Bleioxydgehalt ab, so stimmt die Zusammensetzung der an das Oxyd gebundenen Substanz genau mit der Formel $C_{42}\ H_{22}\ O_{22}$.

		berechnet	gefunden
42 Aeq.	Kohlenstoff	56,00	56,07
22 „	Wasserstoff	4,89	4,93
22 „	Sauerstoff	39,11	39,00
		100,00	100,00.

Diese Formel als die richtige angesehen, wäre die rationelle Formel der freien Säure $C_{56}\ H_{31}\ O_{31} = 4\ (C_{14}\ H_7\ O_7) + 3\ HO$. Das Bleisalz wäre $= C_{14}\ H_7\ O_7 + 2\ PbO$, oder noch genauer wäre die Substanz des Bleisalzes nach der Formel $C_{42}\ H_{22}\ O_{22} = 3\ (C_{14}\ H_7\ O_7) + HO$ zusammengesetzt. Die Entstehung von Zucker nnd Alizarin würde nach der Gleichung vor sich gehen : $C_{14}\ H_7\ O_7 = C_{10}\ H_3\ O_3 + C_4\ H_4\ O_4$. — Die Gruppe $C_4\ H_4\ O_4$ würde durch Verdreifachung des Atomgewichtes $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$ = Zucker geben, während $C_{10}\ H_3\ O_3$ ein halbes Aequivalent Alizarin repräsentirt.

Dadurch kommt die Ruberythrinsäure in nahen Zusammenhang mit den übrigen in der *Rubia tinctorum* enthaltenen Stoffen. Die Rubichlorsäure, die sich in den Blättern, Stengeln und Wurzeln dieser Pflanze findet, ist nach der Formel $C_{14}\ H_8\ O_9$ zusammengesetzt. Die Gerbsäure in den Blättern hat die Zusammensetzung $C_{14}\ H_8\ O_9$. Von dieser Säure findet sich in den

Wurzeln ebensowenig eine Spur, als umgekehrt sich in den Blättern keine Spur von Ruberythrinsäure findet. Während die Gerbsäure der *China nova* zerfällt in Chinovaroth und Zucker nach dem Schema : $C_{14} H_8 O_7 = C_2 H_2 O_2 + C_{12} H_6 O_5$, zerfiele die Ruberythrinsäure in Zucker und Alizarin in ganz ähnlicher Weise. $C_{14} H_8 O_8 = C_4 H_4 O_4 + C_{10} H_3 O_3$. Die Entstehung der Ruberythrinsäure scheint in den Stengeln der *Rubia tinctorum* stattzufinden. Während die untersten Theile der Stengel gelbe Farbestoffe enthalten, ist in der oberen Hälfte derselben nichts davon zu bemerken. Werden die Stengel zerquetscht, so nehmen sie nach einiger Zeit an der Luft eine rothe Farbe an.

Die Menge der Ruberythrinsäure beträgt in der Wurzel des Krappes nicht mehr als beiläufig 1 Gramme auf 25 Pfd. der lufttrockenen Wurzel; der levantinische Krapp enthält mehr als der in Europa gebaute von dieser Säure.

Ich habe in der ersten Abtheilung dieser Arbeit gezeigt, dafs alles Alizarin und Purpurin durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus einem wässerigen Krappdecoct ausgefällt werde. In ähnlicher Weise läfst sich Barytwasser anwenden. Ein Krappdecoct giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der, abfiltrirt und mit mäfsig starker Salzsäure übergossen, eine Lösung giebt, die chlorbariumhaltig ist, während das Alizarin und etwas Purpurin zurückbleiben, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Ich habe die Einwirkung von Ammoniakgas auf Alizarin bei erhöhter Temperatur beobachtet. In einer Kugelröhre befindliches Alizarin erwärmt sich, wenn Ammoniakgas darüber geleitet wird und färbt sich violet. Beim Erhitzen wird das Ammoniak ausgetrieben und das Alizarin nimmt seine gelbe Farbe wieder an. Wird das Alizarin im Strome von Ammoniak bis zur Verflüchtigung erhitzt, so bleibt etwas Kohle und man erhält ein violettes pulverförmiges Sublimat, das in Wasser nur

wenig löslich ist. Eine kleine Menge Ammoniak zugesetzt, löst es sich mit der Farbe des Alizarin auf und durch Zusatz von Säuren werden orangegelbe Flocken von Alizarin gefällt.

In dem Krapp sind also folgende Stoffe enthalten :

Citronsäure, Pectinsäure, Ruberythrinsäure, Alizarin, Purpurin, Zucker, die letzteren drei Körper wahrscheinlich durch Zersetzung der Ruberythrinsäure gebildet, und Rubichlorsäure.

Ueber das Rubian;

von *Demselben*.

Ich habe vor einiger Zeit eine Untersuchung des Krapp *) veröffentlicht, die unter anderem zur Kenntnifs einer krystallisirten, gelben Substanz geführt hat, die ich mit dem Namen Ruberythrinsäure bezeichnete. Schunck hat zur selben Zeit sich ebenfalls mit der Untersuchung des Krapp beschäftigt und die Resultate seiner Untersuchung sind im 3. Hefte Bd. LXXXI dieser Annalen erschienen. Er hat einen Körper dargestellt, den er Rubian nennt, und dessen Zersetzungsproducte untersucht.

Es ist nach meiner Ueberzeugung das Rubian von Schunk nichts als unreine Ruberythrinsäure. Eine Vergleichung der Zusammensetzung und Eigenschaften beider Körper mag hier Platz finden.

*) Vergl. diese Annalen LXXX, 312; LXXXII, 205.

Rubian von Schunck		Ruberythrinsäure	
	Mittel		Mittel
C	54,85	C	54,48
H	5,57	H	5,16
O	39,58	O	40,36
	100,00.		100,00.

Das Rubian von Schunck giebt mit Kalk- und Barytwasser rothe Niederschläge, seine Lösung wird durch Aetznatron blutroth, durch Kochen entsteht eine purpurfarbene Flüssigkeit, die auf Zusatz von Säuren gelbe Flocken fallen läfst. Durch Erhitzen entsteht Alizarin. Das Rubian wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizuckerlösung gefällt. Ebenso verhält sich die Ruberythrinsäure.

Das Rubian ist aber nach Schunck amorph, läfst Asche beim Verbrennen und giebt, mit Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, aufser Alizarin und Zucker noch drei andere Producte, Rubianin, Verantin und Rubiretin, während die Ruberythrinsäure krystallisirt, keine Asche hinterläfst, nicht auffallend schmeckt und durch Salzsäure oder Schwefelsäure blofs Alizarin und Zucker liefert, welches bei der Analyse 69,56 C, 4,00 H, 26,44 O gab, also nicht mit merklichen Mengen eines fremden Körpers verunreinigt seyn konnte.

Wenn Herr Schunck das von mir angegebene Verfahren zur Darstellung der Ruberythrinsäure in Anwendung bringen wird, so bin ich überzeugt, dafs er statt des amorphen Rubian die krystallisirte Ruberythrinsäure erhalten wird, die ich in seeländer, levantinischem und ungarischem Krapp gefunden habe, und die sicher im Avignon-Krapp ebenfalls enthalten ist.

Prag den 17. April 1852.

Ueber die Hervorbringung der Substitutionsproducte von Aethylchlorür durch Chlor und über ein daraus bestehendes pharmaceutisches Präparat;

von *A. Wiggers.*

Bekanntlich hat Regnault vor mehreren Jahren (Ann. de Chim. et de Phys. LXXI, 353) gezeigt, wie Chlor unter Mitwirkung von Sonnenlicht auf Aethylchlorür wirkt, nämlich in der Art, dafs das Chlor daraus 1 Aequivalent Wasserstoff nach dem anderen wegnimmt und damit in Gestalt von Salzsäure austritt, und dafs es diesen Wasserstoff alle Mal in äquivalenter Menge wieder ersetzt, bis am Ende nur noch 2 Atome Kohlensuperchlorür übrig sind, wodurch dann eine Reihe von interessanten Substitutionsproducten entsteht, deren Bildung und Zusammensetzung die folgende mit empirischen Formeln ausgedrückte Uebersicht ergiebt:

Aethylchlorür $= C^4 H^5 Cl + 2 Cl = C^4 H^4 Cl^2 + H Cl$

1) $C^4 H^4 Cl^2 + 2 Cl = C^4 H^3 Cl^3 + H Cl$

2) $C^4 H^3 Cl^3 + 2 Cl = C^4 H^2 Cl^4 + H Cl$

3) $C^4 H^2 Cl^4 + 2 Cl = C^4 H\ Cl^5 + H Cl$

4) $C^4 H\ Cl^5 + 2 Cl = C^4 Cl^6 + H Cl$

5) $C^4 Cl^6 = 2\ C^2 Cl^3$.

Regnault betrachtet die auf diese Weise aus dem Aethylchlorür entstehenden Körper als Substitutionsproducte im Sinn der französischen Chemiker, und er nennt sie demgemäfs Ether chlorhydrique monochloruré, bichloruré, trichloruré, quadrichloruré und quinquechloruré. Nachher sind diese Körper von mehreren Chemikern theoretisch beurtheilt worden, welche verschiedene Ansichten über die Natur derselben und davon abhängige verschiedene Namen und rationelle Formeln dafür zur Folge gehabt haben. Es ist jedoch nicht meine Absicht, diese Verhältnisse

hier ausführlich vorzulegen, indem sie bereits in allen chemischen Lehrbüchern, wenn auch nicht vollständig, und in meinem Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmacie, Würzburg 1852, S. 132 bis 136, vollständig dargestellt worden sind. Ich habe hier nur eine kurze und unzweideutige Vorstellung der Körper geben wollen, von denen im Folgenden die Rede seyn wird.

Diese Körper sind nämlich auch als Arzneimittel nicht unbeachtet geblieben. Nachdem unter den vielen ätherischen Flüssigkeiten zu *allgemeinen* Anästhesirungen das Formylsuperchlorid (Chloroform) als das zweckmäfsigste Präparat erkannt und daher allgemein in Gebrauch gezogen worden war, fehlte es noch an einer sicheren Erforschung des zweckmäfsigsten Präparats zu *örtlichen* Anästhesirungen. Diese Erforschung unternahm dann im Anfange des Jahres 1851 der französische Arzt Aran (Compt. rend. XXXI, 845) mit Präparaten, die Mialhe (das. S. 848) ihm dazu lieferte. Sie ist ihm auch in einer, den Angaben nach, so ausgezeichneten Weise geglückt und gleich darauf von Flourens (Compt. rend. XXXII, 25) bestätigt worden, dafs das erforschte Präparat und seine Anwendung eine allgemeine Aufmerksamkeit erregen mufste und auch hervorgerufen hat. Die Geschichte darüber habe ich ebenfalls in dem vorhin citirten Referate meines Jahresberichts ausführlich dargestellt, und indem ich auch in dieser Beziehung darauf verweise, will ich daraus nur das Folgende hervorheben, um jede Unsicherheit über die Natur des Mittels, welches Aran und Flourens als das zweckmäfsigste erkannt und empfohlen haben, und eben dadurch auch hier alle Veranlassungen zu beseitigen, durch unrichtige Körper ein Heilmittel zu verkennen und unberücksichtigt zu lassen, welches, wenn die Angaben richtig sind, eine allgemeine Anwendung finden und eine aufserordentliche Bedeutung bekommen mufs. Ich thue dieses hier nochmals um so viel mehr, als Aran's und Mialhe's

Angaben darüber etwas unklar und überhaupt von der Art sind, dafs sie nur bei einer genauen Erwägung von gründlichen Sachkennern das richtige Präparat erkennen lassen. So habe ich von Aerzten das Mittel *holländische Flüssigkeit* und *Chloräther* nennen gehört. Der letztere Name ist mehreren ätherischen Flüssigkeiten gegeben, aber niemals Aran's Mittel. Die holländische Flüssigkeit ist dasselbe ebenfalls nicht. Allerdings hatte Aran, nachdem er bei seinen Versuchen die ätherischen Flüssigkeiten zu örtlichen Anästhesirungen um so wirksamer gefunden hatte, je weniger flüchtig dieselben sind, von Mialhe ein Substitutionsproduct von der holländischen Flüssigkeit (Elaylchlorür = $C^2 H^2 Gl$) erhalten, und mit demselben so vortreffliche Resultate bekommen, dafs er dabei stehen geblieben wäre, wenn nicht Mialhe in der Herbeischaffung gröfserer Mengen davon auf Schwierigkeiten stiefs und wegen der davon abhängigen Kostbarkeit desselben ein anderes Präparat zu finden gesucht hätte, welches dem Zweck, wenn nicht noch besser, so doch eben so gut entspreche, und welches leichter und wohlfeiler herbeizuschaffen wäre, was dann auch in dem Substitutionsproducte von Aethylchorür durch Chlor, welches ich nachher unter dem Namen Aether anaestheticus anführen werde, in so ausgezeichneter Weise gelang, dafs dieses gerade das Mittel ist, welches die allgemeine Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Aber Mialhe hatte das Substitutionsproduct von der holländischen Flüssigkeit aus einer Fabrik bezogen (!), und hat es nicht so weit untersucht, um aus seinen Angaben zu erkennen, welches von den daraus durch Chlor entstehenden dasselbe war, was doch vor allem hätte geschehen müssen, wenn nicht Andere dasselbe in allen Beziehungen erst noch erforschen sollen. Hier erinnere ich an das, was ich in dem erwähnten Jahresberichte ausführlicher zusammengestellt habe, dafs das Elaylchlorür dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung hat, wie das erste Substitutionsproduct vom Aethylchlorür durch

Chlor, und dafs es durch weitere Einwirkung von Chlor dieselbe Reihe von Producten, wie das letztere, bis zum Kohlensuperchlorür hervorbringt, deren Glieder auch dieselbe qualitative und quantitative Zusammensetzung besitzen, aber sämmtlich ein gröfseres specifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt haben, so dafs sie als isomerische oder polymerische Modificationen davon betrachtet werden müssen. Dafs die Hervorbringung von Elaylchlorür aus ölbildendem Gas und Chlor und die Verwandlung desselben in auf einander folgende Substitutionsproducte eine schwierigere und viel kostbarere Aufgabe seyn soll, wie Mialhe angiebt, als die Darstellung und Verwandlung des Aethylchlorürs, kann ich nicht einsehen, vielmehr bin ich der Ansicht, dafs beide Aufgaben auf eins hinauskommen. Ist es aufserdem richtig, wie Aran angiebt, dafs die örtlich anästhesirende Wirkung um so gröfser ist, je höher der Siedepunkt einer dazu brauchbaren Flüssigkeit, so sollte man fast glauben, dafs ein Product von Elaylchlorür noch zweckmäfsiger sey, als ein solches von Aethylchlorür, aber dann müssen erst noch Versuche mit allen den Producten vom Elaylchlorür der Reihe nach angestellt werden, um zu erfahren, welches unter denselben am zweckmäfsigsten ist. Die Herbeischaffung hat meiner Ansicht nach keine andere Bedeutung, wie die der Producte vom Aethylchlorür.

Das Mittel, welches gegenwärtig die allgemeine Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, ist demnach ein Präparat aus Aethylchlorür durch Chlor. Auch hier sind Mialhe's Angaben unvollständig, und nur der angegebene Siedepunkt = 110° bis 130° läfst erkennen, von welcher Beschaffenheit das Mittel gewesen ist, mit welchem Aran so ausgezeichnete Resultate erhalten hat. Es mufs demnach gröfstentheils das vierte Substitutionsproduct, welches wir mit Kolbe *Bichloracetylchlorid* nennen wollen, und welches durch die empirische Formel $= C^4 H Cl^5$ ausgedrückt wird, gewesen seyn, indem dasselbe

einen Siedepunkt von + 146° hat, aber gemengt mit so ungleichen Mengen von dem dritten Substitutionsproduct, dem Monochloracetylchlorid, welches bei + 102° siedet, dafs dadurch der Siedepunct auf den geforderten = + 130° bis + 110° herabgestellt wird. Vielleicht sind auch noch Reste von dem zweiten und selbst von dem ersten Product darin zurückgeblieben, wovon das erstere bei + 75° und das letztere bei + 64° siedet. Vielleicht sind auch geringe Mengen von Kohlensuperchlorür darin gewesen, indem die Substitution bis zu dem nöthigen Grade ohne Bildung einer kleinen Portion davon nicht durchzuführen und die völlige Reinigung davon höchst schwierig ist. Das Mittel ist demnach ein unregelmäfsiges Gemenge von wenigstens zwei Stoffen, wofür kein einfacher rationeller Name zum Gebrauch in der practischen Heilkunde aufgestellt werden kann. Ich habe es daher *Aether anaestheticus* genannt, und es kann mit der empirischen Formel $C^4 H Cl^5 + C^4 H^2 Cl^4$ ausgedrückt werden, wenn man von den etwaigen anderen Einmengungen als unwesentlichen abstrahirt. Aus allem aber wird es klar, dafs das Bichloracetylchlorid die wahre Panacee gewesen ist, welche im reineren oder in einem ganz reinen Zustande, worin man sie wissenschaftlich *Chloridum bichloracetylicum* nennen kann, noch zweckmäfsiger für die Anwendung seyn dürfte, als das unregelmäfsige Gemenge, welches bis auf weiteres festgehalten werden mufs.

Die *Bereitung* dieses Körpers kommt also im Allgemeinen darauf zurück, dafs man gleichzeitig Chlorgas und Aethylchlorürgas in einem angemessenen Verhältnifs entwickelt und in einem grofsen Ballon unter dem Einflufs von Sonnenlicht zusammenführt und auf einander einwirken läfst, dafs man dann das daraus entstandene niedere Substitutionsproduct durch angemessene Behandlung mit Chlor bis zu dem erforderlichen Grade weiter verwandelt, und zuletzt durch fractionirte Rectification

von Resten der niederen flüchtigeren Producte und von dem etwa vorhandenen, weniger flüchtigen Kohlensuperchlorür reinigt.

So viel mir bekannt, hat nach Regnault Niemand die Darstellung der in Rede stehenden Substitutionsproducte versucht und die dazu erforderlichen Operationen beschrieben, und Regnault hat das Letztere auch nur in einer Art gethan, dafs man darin nur einen ganz allgemeinen Leitfaden für die geübtesten und an Selbsterfinden gewöhnten Chemiker erblickt. Daraus wird es dann ganz erklärlich, warum die Bereitung des Mittels überall, wo Aerzte dasselbe von Pharmaceuten u. s. w. zur Nachprüfung verlangten, auf so grofse Schwierigkeiten gestofsen ist, dafs, so weit mir bekannt, noch kein anderer Versuch damit gemacht oder wenigstens beschrieben worden ist, als von Heyfelder (Deutsche Klinik, 1851, Nr. 33). Derselbe nennt es Aether muriaticus transchloratus (soll wohl trichloratus heifsen), und er hat nicht durchgängig so constante und eclatante Erfolge davon gesehen, wie Aran angiebt, was aber vielleicht darin seinen Grund haben könnte, dafs das von ihm angewandte Präparat noch nicht seine völlig richtige Beschaffenheit besafs. Und Buchner (dessen neues Repert. I, 21), welcher das Mittel Aether hydrochloricus chloratus nennt, scheint selbst der Ansicht zu seyn, dafs dasselbe wegen der schwierigen Darstellung und Kostbarkeit gar nicht zur allgemeinen Aufnahme und Anwendung gebracht werden könne. Dieser Ansicht bin ich nicht. Allerdings erfordert die Bereitung desselben mehr Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit, als alle Präparate, welche man gewöhnlich in Apotheken darstellt. Dafs aber auch Pharmaceuten zur Ausführung solcher Operationen fähig sind, wenn man ihnen nur richtige Vorschriften giebt, glaube ich in so fern behaupten zu können, als zwei meiner Zuhörer, Herr Ramdohr und Brockmeyer, das Mittel unter meiner Leitung mit Interesse und einem solchen Erfolge darstellten, dafs sie aus 5 Theilen 90procentigem Alkohol etwa

1½ Theil davon bekamen. Da nun die übrigen dazu erforderlichen Materialien nicht viel kosten, so glaube ich, dafs auch die Kosten kein Hindernifs werden können, ein Mittel in den Arzneischatz einzuführen, welches, wenn Aran's Angaben richtig sind, eine eben so grofse als ausgedehnte Bedeutung bekommen mufs. Um nun ein Mittel von solcher Art, wenn von dieser Seite möglich, gegen seinen Untergang zu bewahren, so stellte ich Versuche an, und es ist mir geglückt, sowohl das Aethylchlorür als auch die Substitutionsproducte davon durch Chlor mit einer Leichtigkeit und Sicherheit hervorzubringen, dafs ich dadurch alle Schwierigkeiten, auf welche Andere gestofsen seyn mögen, als beseitigt ansehe, und dafs jeder nur etwas geübte Arbeiter den Aether anaestheticus nach den folgenden Vorschriften leicht und sicher wird hervorbringen können. Es ist mir selbst geglückt, den Arbeiter von dem sonst erforderlichen Sonnenlichte unabhängig zu machen, was in so fern wichtig ist, als dasselbe selbst mehrere Monate lang seine Mitwirkung versagen kann, wie es mir selbst im verflossenen Winter ging, und ein Arzneimittel doch stets vorhanden seyn mufs. Die folgenden Erfahrungen sind es nun, welche diese Abhandlung veranlafst haben.

Wie bei allen Gasen die Vollständigkeit ihrer Entwickelung von den richtigen Verhältnissen der Stoffe, durch deren Reaction sie abgeschieden werden, und die Leichtigkeit und Sicherheit ihrer Entwickelung von einer richtigen Quantität Flüssigkeitswasser abhängt, so ist dieser Umstand hier mehr als in zahlreichen anderen Fällen die erste und wesentlichste Bedingung, indem man hier Tage lang ununterbrochen und auf die Weise Aethylchlorürgas und Chlorgas gleichzeitig und neben einander zu entwickeln hat, dafs man die Entwickelung beider nach Erfordernifs jeden Augenblick mäfsigen und beschleunigen kann. Vorschriften zu Mischungen für Aethylchlorürgas und für Chlorgas, wie sie hier durchaus erforderlich sind, habe ich nirgends

angegeben gefunden, und suche ich darin hauptsächlich den Grund, warum Anderen die Bereitung des in Rede stehenden Präparats entweder gar nicht oder nur in einem Grade geglückt ist, welcher Buchner's Ansicht rechtfertigen könnte. Brauchbare Mischungen sind nun :

a. Für Aethylchlorürgas : Man vermischt 10 Theile 90procentigen Alkohol mit 20 Theilen englischer Schwefelsäure (möglichst $= \dot{H}\,\dddot{S}$) so, dafs sie sich nicht gar zu stark erhitzen, läfst das Gemisch 5 bis 8 Tage oder besser noch länger verschlossen stehen, giefst dasselbe dann auf 12 Theile sehr fein geriebenes Chlornatrium, und beginnt nach 24stündigem verschlossenem Stehen mit wenig Feuer die Entwickelung des Gases daraus. Die Entwickelung geschieht am besten aus einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Halse, und sie dauert mit nur wenig Feuer, wenn man Unzen von den Materialien anwandte, fast einen ganzen Tag lang regelmäfsig fort, wie man sie auch nach Bedürfnifs jeden Augenblick durch eine Kohle mehr oder weniger verstärken und schwächen kann. Dadurch, dafs die angeführten Theile der Ingredienzen solchen relativen Atomverhältnissen entsprechen, dafs sie sich gerade auf in $\dot{Na}\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$ und in $C^4\,H^5\,Gl$ umsetzen, dafs man dieselben nach der Vermischung mehrere Tage lang vorher auf einander einwirken läfst, und dafs durch den starken Alkohol eine geeignete Menge von Wasser vorhanden ist, wird die Leichtigkeit und Regelmäfsigkeit in der Entwickelung des Aethylchlorürgases und die Verwandlung des Alkohols in dasselbe so vollständig erreicht, dafs nur sehr wenig Alkohol unzersetzt mit dem Aethylchlorürgas weggeht, was ganz zu verhindern unmöglich seyn dürfte. Dieser Alkohol mufs daraus entfernt werden, ehe man das Gas dem Einflufs des Chlorgases in dem Ballon aussetzt, weil sich daraus durch dieses andere Producte bilden und einmischen würden. Dieses geschieht einfach dadurch genügend, dafs man das Aethylchlorürgas aus der Retorte durch eine etwa 1 Fufs

hohe Wassersäule, die man in einem Kolben fortwährend + 40° bis höchstens + 50° warm erhält, aufsteigen und erst von hier aus in den Ballon treten läfst. Der Rechnung nach sollte man von den 10 Theilen Alkohol ungefähr 14 Theile Aethylchlorür erhalten; allein es sind hier viele Gründe vorhanden, die es eben so erklärlich als unmöglich machen, dafs man nicht mehr als höchstens 5 Theile bekommt. Wäre es dann möglich, die Substitutionen mit Chlor daraus in regelmäfsiger Folge und ohne Verlust hervorzubringen, so würde sich die Quantität für jede Substitution nahezu um 2,5 Theile vermehren, und man würde am Ende von dem Bichloracetylchlorid nahezu 15 Theile erhalten; wir worden jedoch nachher sehen, dafs ein gewisser Verlust wohl ganz unvermeidlich ist.

b. Für Chlorgas: Man vermischt auf der einen Seite 18 Theile Chlornatrium mit 15 Theilen gutem Braunstein (Pyrolusit), beide fein gerieben, auf der anderen Seite 45 Theile englischer Schwefelsäure mit 21 Theilen Wasser, und giefst dieses letztere Gemisch nach völligem Erkalten auf das erstere. Nach dem Durchschütteln beginnt sehr bald von selbst die Entwickelung des Chlorgases, und nachdem sie sich dann noch ein wenig gesteigert hat, dauert sie ruhig und regelmäfsig ohne besonderes Aufschäumen fort. Durch nur wenig glühende Kohlen kann sie beliebig gesteigert und durch Wegnahme derselben beliebig und sehr rasch wieder gemäfsigt werden. Die Entwickelung geschieht aus einem Kolben. Die angeführten Theile der Ingredienzen entsprechen solchen Atomverhältnissen von denselben, dafs sie sich gerade auf umsetzen in $\dot{\mathrm{Na}}\,\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}\,\dddot{\mathrm{S}}$, $\dot{\mathrm{Mn}}\,\dddot{\mathrm{S}}$ und in $\overline{\mathrm{Cl}}$, welches demnach seiner Quantität nach aus dem Kochsalz und bei guten Materialien so rein erhalten wird, dafs eine überall befriedigende Rechnung darauf gegründet werden kann. Die vorgeschriebene Quantität Wasser bedingt einerseits die Vollständigkeit und Regelmäfsigkeit, andererseits aber auch die Bildung einer so concentrirten Salzsäure, dafs diese

sich schon in sehr niedriger Temperatur mit dem Braunstein, wenn dieser gehörig fein gerieben ist, so völlig umsetzt, dafs das sich entwickelnde Chlorgas nur eine sehr unbedeutende Menge von Salzsäure mitführt, und es wenigstens für diese Operation nicht erforderlich ist, dasselbe durch eine zwischengesetzte Waschflasche mit Wasser davon zu reinigen, ehe man es in den Ballon führt. An diesem Fehler leiden die meisten Vorschriften zu Mischungen für Chlorgas, indem sie mehr Wasser verlangen, wodurch eine verdünntere Salzsäure hervorgebracht wird, welche erst in höherer Temperatur auf den Braunstein und dann viel langsamer wirkt und dadurch in einer dem gröfseren Wasserzusatz entsprechenden Menge mit dem Chlorgase weggeht. Andere Fehler bestehen in anderen Verhältnissen der Ingredienzen, als in welchen sie sich wechselseitig zersetzen können, so dafs meistens gar keine Berechnung des zu erhaltenden Chlorgases darauf gegründet werden kann.

Wendet man nun beide Mischungen in der Art an, dafs anstatt der angegebenen relativen Theile durchgängig ein denselben entsprechendes relatives Gewicht, z. B. Unzen, angewandt wird, so halten auch beide bei ihrer richtigen Behandlung für die vorliegende Operation mit einander bis zu Ende aus, d. h. das sich entwickelnde Chlorgas reicht hin, das sich bildende Aethylchlorürgas zu verwandeln, so dafs man weder für das eine noch das andere eine neue Mischung in Bereitschaft zu halten brauchte.

Beide Gase läfst man nun gleichzeitig in einen Ballon oder besser in eine grofse und hohe Flasche strömen, auf deren Boden eine etwa 2 Zoll hohe Wasserschicht gegossen worden ist, und welche, wenn man beide Mischungen nach Unzen gemacht hat, einen 10 bis 12 Pfund Wasser gleichkommenden inneren Raum haben mufs. Die Röhren, aus welchen die Gase hervorströmen, müssen bis zu ½ Zoll über dem Wasserspiegel

in der Flasche hinabreichen und unten etwa ½ Zoll von einander entfernt münden.

Sollen nun die hineinströmenden Gase auf einander einwirken, so ist dazu der Einflufs des Sonnenlichts erforderlich, aber merkwürdig ist es, dafs derselbe nur für die Einleitung der Wechselwirkung ein Bedürfnifs ist, wie dieses auch schon Regnault erfahren hat. Hat sie dann dadurch einmal begonnen, so schreitet sie auch im Tageslichte und selbst im Dunklen fort. Nach dem Beginn ist starkes Sonnenlicht selbst nachtheilig, indem es sogleich die Verwandlung so weit treibt, dafs Bildung von Kohlensuperchlorür stattfindet, leicht erkennbar an den Krystallen, die sich an die inneren Wände der Flasche ansetzen. Man mufs daher die Flasche von vorn herein so stellen, dafs Sonnenlicht darauf fällt, und ein Brett bei der Hand haben, mit dem man das Licht absperren kann, sobald man die Bildung von Kohlensuperchlorür bemerkt, und welches wieder entfernt wird, wenn man eine zu langsame Wechselwirkung bemerkt.

Man läfst beide Gase in dem Verhältnisse hineinströmen, dafs das Aethylchlorürgas stets in Ueberschufs vorhanden und dasselbe durch das Chlorgas nur schwach gefärbt erscheint. Inzwischen kommt hier alles darauf an, was man bereiten will. Will man das erste Substitutions-Product darstellen, so mufs noch viel weniger Chlorgas hinzuströmen und der Einflufs des Sonnenlichts nur eben bis zur Einleitung des Processes angewandt worden. Aber ich halte es dennoch nicht für möglich, das erste Product ausschliefslich hervorzubringen, man erhält es stets gemengt mit den folgenden Producten, um so mehr und weiter gehend, je stärker Licht und Chlorgas einwirkten. Unter allen Umständen erhält man also ein unregelmäfsiges Gemenge von allen auf einander folgenden Producten, wie dieses auch schon Regnault bemerkt hat, welches dann durch fractionirte Rectificationen in die einzelnen derselben getheilt wer-

den kann und mufs, wenn man sie alle isolirt haben will. Es kann dabei selbst die Bildung von Kohlensuperchlorür nicht absolut vermieden werden, und sie ist dabei so leicht von dem ganzen Aethylchlorür zu erreichen, dafs sie alle anderen Methoden übertrifft. Will man dagegen den Aether anaestheticus bereiten, so wählt man das im Anfange erwähnte Verhältnifs, in welchem das Aethylchlorürgas fortwährend durch Chlorgas nur schwach gelb gefärbt erhalten wird. Dadurch bekam ich ein Product, welches ein schon über 1,4 hinausgehendes specifisches Gewicht hatte, und demnach gröfstentheils aus den Substitutionsproducten 2, 3 und 4 bestand. Die Substitution gleich bei der ersten Operation für diesen Endzweck noch weiter zu treiben, ist wegen der dann erfolgenden reichlichen Bildung von Kohlensuperchlorür durchaus nicht räthlich, aus welchem Grunde auch die Schicht Wasser in der Flasche erforderlich wird, damit das entstandene Product darin untersinken und einem unrichtigen weiteren Einflusse des Chlors entzogen werden kann.

Das sich bildende Product bedeckt zunächst die Oberfläche des Wassers ähnlich einer weifsen trüben Fetthaut, und sinkt dann in dem Maafse, als es sich vermehrt, fortwährend in eben so beschaffenen erbsengrofsen und gröfseren Tropfen von der Unterseite der Haut an verschiedenen Stellen in dem Wasser zu Boden. Hat man die angeführten Mischungen nach Unzen angewandt, so nimmt die Operation 6—8 Stunden in Anspruch; bei gröfseren Massen ist allerdings mehr Zeit erforderlich, aber bei weitem nicht in dem Verhältnisse, als die Massen vergröfsert werden.

Es ist klar, dafs durch die unvermeidliche Bildung von Kohlensuperchlorür, vor allem aber dadurch ein ansehnlicher Verlust unvermeidlich ist, dafs man das Aethylchlorürgas stets im Ueberschufs erhalten mufs, wodurch ein Theil desselben vor der Verwandlung mit Chlor durch das nachströmende Gas aus der Flasche verdrängt wird. Um hiervon noch einen Theil zu

gewinnen, hat man die Flasche mit einem gut schliefsenden Kork versehen, durch welchen die beiden Zuleitungsröhren gesteckt sind, und in welchen ein drittes mit dem Kork endigendes Rohr gesteckt ist, um dadurch das weggehende Gas in eine grofse Woulffische Flasche, auf deren Boden ebenfalls Wasser gegossen ist, zur weiteren Wechselwirkung und Condensirung einzuführen. Was man in dieser gewinnt, beträgt nicht sehr viel, und lohnt es daher gar nicht der Mühe, diese Flasche noch mit einer eben solchen dritten in Verbindung zu setzen; dafür aber verbindet man den zweiten Tubulus der Woulffischen Flasche mit einem Rohr, um durch dieses das etwa überschüssige Chlor in Kalkmilch führen und dadurch für den Arbeiter unschädlich machen zu können.

Nach Erschöpfung der Mischungen und Beendigung der Operation wird das unter dem Wasser angesammelte Product einige Male mit Wasser gewaschen und für die weitere Behandlung mit Chlor zu Aether anaestheticus in eine hohe schmale Flasche gebracht und eine 2 bis 3 Zoll hohe Schicht von Wasser darauf gegossen. Nun leitet man Chlorgas aus einer neuen Mischung (den Kolben dazu versieht man mit einem Sicherheitsrohr) bis auf den Boden des Products so langsam, dafs die aus dem Rohr hervorkommenden Gasblasen bei ihrem Aufsteigen in dem Product möglichst ganz absorbirt werden, was leicht erreicht wird, wenn man die Chlormischung in den ersten 24 Stunden nicht und von da an nur nach Erfordernifs von Zeit zu Zeit sehr schwach erwärmt, zumal das Gas von dem Product merkwürdig rasch absorbirt wird. Um die Bildung von Kohlensuperchlorür möglichst zu vermeiden, mufs einerseits kein Sonnenlicht dabei mitwirken und andrerseits die Behandlung so langsam geschehen, dafs mehrere Tage darauf hingehen, und man setzt sie in dieser Art so lange fort, bis man trotz aller Vorsicht zuletzt die Bildung von krystallisirtem Kohlensuperchlorür bemerkt. Dann wird das Product gewaschen, mit Chlorcalcium

entwässert und für sich mit eingestecktem Thermometer so fractionirt destillirt, dafs man vorabnimmt, was bis zu einem Siedepunkt von mindestens + 110° übergeht, und als anwendbaren Aether anaestheticus auffängt, was von da an überdestillirt, bis nur noch etwa gebildetes Kohlensuperchlorür übrig ist. Was von diesem selbst bei vorsichtiger Destillation mit übergeht, ist eine unvermeidliche und auch in sofern nicht nachtheilige Einmischung, als dasselbe ebenfalls anaesthesirende Wirkungen hat. Durch eine nochmalige Rectification kann allerdings noch etwas davon abgeschieden werden. Daher riecht das fertige Präparat auch stets nach diesem Körper. Im übrigen ist es farblos, aromatisch-ätherisch riechend, von brennendem Geschmack, leicht löslich in Alkohol, Aether und Oelen, unlöslich in Wasser, aber beim Schütteln damit leicht und auf längere Zeit milchig trübe werdend, nicht entzündlich und völlig neutral.

Was bei der fractionirten Destillation bis zu + 110° von dem directen Product übergeht, ist ein Gemenge von den niederen Substitutionsproducten, und kann daher entweder sogleich durch Chlor von Neuem in Aether anaestheticus in derselben Art verwandelt oder bei einer neuen Darstellung zu dieser Behandlung mit verwandt werden.

Jetzt habe ich noch anzuführen, wie man sich für die erste Operation vom Sonnenlicht ganz unabhängig machen kann, wenn man nämlich dafür den Status nascens vom Chlor in Anwendung bringt. Anfänglich versuchte ich beide Mischungen für die Gase zusammen zu mischen und alles zusammen zu destilliren. Allein dieses gab ein ganz unbrauchbares Resultat.

Wird aber das Aethylchlorürgas in die in bestimmter Gasentwickelung begriffene Chlormischung so eingeleitet, dafs es dadurch vom Boden aus aufsteigen mufs, so findet die wechselseitige Einwirkung eben so gut statt, wie durch Licht. Die Chlormischung mufs nur in einem schmalen Kolben eine möglichst hohe Säule ausmachen, und besser ist es, sie in zwei

solche mit einander in Verbindung gesetzte Kolben zu vertheilen, damit das, was durch die erste unverändert durchgeht, in dem zweiten verwandelt wird. Das Reactionsproduct bleibt in der Chlormischung zurück, so daſs nur bei stark getriebener Operation ein wenig davon abdestillirt; daher setzt man den Kolben mit einer Kühlgeräthschaft in Verbindung, um das, was während der Operation davon abdestillirt, auffangen zu können, und zwar in einer Woulffischen Flasche, die man wiederum mit einem Gefäſs mit Kalkmilch in Verbindung setzt, um nicht durch das bei dieser Operationsweise reichlicher weggehende Chlorgas incommodirt zu werden.

Nach beendigter Operation wird das Product aus der Chlormischung zu dem davon bereits übergegangenen abdestillirt, was ohne Veränderung des Apparats geschehen kann. Man erhält dadurch ungefähr dieselbe Quantität, wie unter Mitwirkung von Licht; und das Product, was ich auf diese Weise erhielt, war ausschlieſslich nur das erste Substitutionsproduct $= C^4 H^4 Gl^2$, was dann in derselben Art, wie vorhin, in die höheren Producte durch Chlor verwandelt werden kann.

Ueber die Verbindungen einiger Amide;

von *V. Dessaignes* *).

Ich will in dieser Abhandlung einige neue Verbindungen kennen lehren, welche durch mehrere Amide — natürlich vorkommende und künstliche — gebildet werden, namentlich durch Vereinigung derselben mit Quecksilberoxyd. Die Amide, selbst die der Reaction nach neutralsten, verbinden sich leicht

*) Ann. chim. phys. [3] XXXIV, 143.

mit dem auf nassem Wege dargestellten Quecksilberoxyd; die Verbindung geht manchmal ohne Ausscheidung von Wasser, manchmal unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser vor sich.

Harnstoff *). — Eine fast bis zum Sieden erhitzte Lösung von Harnstoff, welcher man Quecksilberoxyd in kleinen Portionen zusetzt, löst dieses zuerst fast vollständig auf. Es tritt dann ein Zeitpunkt ein, wo das Oxyd nicht mehr verschwindet, aber seine Farbe wird allmälig blasser, und bei Zusatz von Harnstoff und längerem Erhitzen erhält man eine pulverförmige Substanz *A*, welche gelblichweifs ist. Man sammelt diese auf einem Filter; aus dem Filtrat scheidet sich nach vierundzwanzig Stunden an den Wandungen des Gefäfses eine dünne, weifse und harte Incrustation *B* ab, deren Menge bei längerem Stehen sich etwas vermehrt. Die beiden Producte wurden fein gepulvert, gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie wurden in Wasser suspendirt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; der von dem Schwefelquecksilber durch Filtriren getrennte Harnstoff wurde im leeren Raum getrocknet. Wird er bei 100° in einem Strome nicht getrockneter Luft erhitzt, so entwickelt er anhaltend Ammoniak.

I. 1,357 Grm. Substanz *A* gaben 1,188 Schwefelquecksilber und 0,3335 Harnstoff.

II. 1,581 Grm. Substanz *B* gaben 1,381 Schwefelquecksilber und 0,372 Harnstoff.

III. 1,269 Grm. Substanz *B*, von einer anderen Bereitung, gaben 1,099 Schwefelquecksilber und 0,301 Harnstoff.

---

*) In Beziehung auf die im Octoberheft (1851) dieser Annalen (LXXX, 123) enthaltene Notiz bemerke ich, dafs der Harnstoff sich in drei Verhältnissen mit dem Quecksilberoxyd verbindet, nämlich 1 At. Harnstoff mit 2 At. Quecksilberoxyd (welche Verbindung ich auf dieselbe Weise wie Hr. Dessaignes erhielt), sodann zu einer Verbindung mit 3 Atomen und einer dritten mit 4 Atomen Quecksilberoxyd; die letzteren bilden sich durch Fällen einer alkalihaltigen Harnstofflösung mit Sublimat- oder salpetersaurer Quecksilberlösung. Die in der citirten Notiz erwähnte Silberoxydverbindung enthält auf 1 Aeq. Harnstoff 3 Aeq. Silberoxyd. J. L.

IV. 1,352 Grm. Substanz *B*, von derselben Bereitung, gaben 1,167 Grm. Schwefelquecksilber und 0,312 Harnstoff.

	gefunden				berechnet	
	I.	II.	III.	IV.		
Quecksilberoxyd	81,50	81,27	80,60	80,32	2 Hg O *)	80,88
Harnstoff	24,58	23,52	23,71	23,08	$C_2H_3N_2O$	19,12
	106,08	104,79	104,31	103,40	HO	3,37
						103,37

Oxamid. — Man läfst Oxamid mit Wasser kochen, und setzt Quecksilberoxyd in kleinen Portionen hinzu, bis es sich nicht mehr entfärbt. Dann setzt man wieder etwas Oxamid hinzu, so lange bis das Product vollkommen weifs ist. Man erhält so ein sehr weifses, schweres Pulver, welches man mehrmals mit vielem Wasser auskocht, um das überschüssige Oxamid wegzuschaffen.

0,785 Grm. dieser, bei 100° getrockneten Substanz wurden bei gelinder Wärme mittelst schwacher Salzsäure zersetzt. Nach dem vollständigen Erkalten wurde das Oxamid auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet; es wog 0,3565 Grm. Das Gewicht des erhaltenen Schwefelquecksilbers betrug 0,458 Grm.

	gefunden		berechnet
Quecksilberoxyd	54,32	Hg O	55,10
Oxamid	45,41	$C_4H_4N_2O_4$	44,90
	99,73		100,00

Fumaramid. — Das Fumaramid entfärbt in siedendem Wasser rasch das Quecksilberoxyd. Man erhält ein weifses Pulver, welches man sorgfältig mit siedendem Wasser auswascht und bei 100° trocknet. Es wurde mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt.

I. 0,524 Grm. gaben 0,3635 Schwefelquecksilber.

II. 0,457 „ „ 0,319 „ „ „

*) Im Original steht Hg O statt 2 Hg O. D. R.

	gefunden I.	II.		berechnet
Quecksilberoxyd	64,58	64,99	2 Hg O	65,45
			$C_8 H_6 N_2 O_4$	34,55
				100,00

Butyramid. — Das Butyramid löst das Quecksilberoxyd leicht auf; die Verbindung ist löslich in kaltem Wasser, und die Lösung mufs abgedampft werden damit sie krystallisire. Die Verbindung bildet dann dünne, perlmutterglänzende Krystalle, welche stärker glänzen als die des Butyramids, mit denen sie sonst Aehnlichkeit haben.

0,4945 Grm. im luftleeren Raume getrockneter Substanz gaben 0,309 Schwefelquecksilber oder 58,20 pC. Quecksilberoxyd. Die Formel $C_8 H_8 NO$, Hg O verlangt 58,06 pC. Quecksilberoxyd. Die Verbindung fand somit unter Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser statt.

Succinimid. — Das Succinimid löst das Quecksilberoxyd sehr leicht auf. Die etwas concentrirte und heifs filtrirte Lösung erfüllt sich bei dem Erkalten mit feinen seidenartigen Prismen. Diese wurden gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff gaben 0,637 Grm. 0,373 Schwefelquecksilber oder 54,47 pC. Quecksilberoxyd. Die Formel $C_8 H_4 NO_3$, Hg O erfordert 54,54 pC. Quecksilberoxyd. Es trat somit 1 Aeq. Wasser bei der Bildung der Verbindung aus.

Benzamid. — Eine wässerige Lösung von Benzamid löst Quecksilberoxyd auf; die Flüssigkeit wird bald zu einem Brei von leichten, durch überschüssiges Quecksilberoxyd gefärbten Krystallen. Man setzt Alkohol zu, bis die Krystalle vollständig aufgelöst sind, und filtrirt; bei dem Erkalten bilden sich blätterige, blendend weifse Krystalle, die gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

I. 0,658 Grm. gaben 0,345 Schwefelquecksilber.

II. 0,5535 „ „ 0,293 „ „ „

III. 0,829 Grm. gaben 0,439 Schwefelquecksilber und 0,456 im luftleeren Raume getrocknetes Benzamid.

	gefunden				berechnet
	I.	II.	III.		
Quecksilberoxyd	48,81	49,26	49,30	Hg O	49,09
Benzamid	—	—	55,00	C_{14} H_6 NO	50,91
			104,30	HO	4,09
					104,09

Das Benzamid löst das Kupferoxyd und das Silberoxyd nur in sehr geringer Menge auf. — Es löst sich reichlich in concentrirter Salzsäure, wenn zugleich Wärme einwirkt; aus der Lösung scheiden sich bei dem Erkalten lange zusammengewachsene Prismen aus. Diese Verbindung ist sehr unbeständig; die Krystalle stofsen, sowie sie aus der Flüssigkeit genommen werden, saure Dämpfe aus, und werden an der Luft, unter Verlust ihres ganzen Gehalts an Säure, während einiger Tage undurchsichtig. 0,5815 Grm. Krystalle, welche zwischen Papier stark geprefst worden waren, gaben 0,468 Grm. Chlorsilber oder 20,46 pC. Chlorwasserstoff; die Formel C_{14} H_7 NO_2, H Cl verlangt 23,17 pC.

Glycocoll (Leimzucker). — Eine schwach erwärmte Lösung von Glycocoll löst Quecksilberoxyd rasch auf. Bei dem Erkalten erhält man kleine zusammengewachsene Krystalle, die bei dem Trocknen undurchsichtig werden. 0,729 Grm. in dem leeren Raum getrocknete Krystalle gaben 0,462 Schwefelquecksilber und 0,2995 bei 100° getrocknetes Glycocoll.

	gefunden		berechnet
Quecksilberoxyd	58,98	Hg O	59,02
Glycocoll	41,08	C_4 H_4 NO_4	40,98
	100,06		100,00.

Erhitzt man die wässerige Lösung der Verbindung von Glycocoll und Quecksilberoxyd zum Sieden, so entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit färbt sich und das Quecksilber wird reducirt. Es bildet sich unter anderen Producten auch ameisen-

saures Ammoniak; aber die Reaction ist complicirt und ich habe die Untersuchung derselben nicht weiter verfolgt.

Wird Menschenharn mit Quecksilberoxyd gelinde erwärmt, so löst sich eine kleine Menge des letzteren auf; wird filtrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt, so schlägt sich alsbald ein grauer Staub nieder, welcher ein Goldblech weifs färbt und mithin reducirtes Quecksilber ist. Diese Reaction, welche ich vor der Entdeckung des Kreatinins in dem Harn beobachtet hatte, liefs mich hoffen, darin Glycocoll aufzufinden; aber ich habe seitdem gesehen, dafs das Kreatinin und das Kreatin das Quecksilberoxyd reduciren, wenn man ihre wässerige Lösung mit diesem Oxyde erhitzt. Eine Base, welche später genauer kennen zu lehren ich mir vorbehalte, ist das hauptsächlichste Product dieser Einwirkung.

Das Zinkoxyd löst sich leicht in einer heifsen Glycocolllösung, und bei dem Erkalten bilden sich blätterige seidenglänzende Krystalle. 0,660 an der Luft getrocknete Krystalle gaben 0,230 Zinkoxyd oder 35,75 pC.; die Formel $C_4 H_5 NO_4$, ZnO verlangt 35,07 pC.

Das Cadmiumoxyd bildet mit dem Glycocoll eine der vorhergehenden sehr ähnliche Verbindung. 0,827 Grm. derselben, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,379 Cadmiumoxyd oder 45,82 pC. Die Formel $C_4 H_5 NO_4$, CdO verlangt 45,94 pC.

Werden 2 Aeq. Glycocoll in 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure gelöst, so bleibt nach dem Abdampfen eine dicke Flüssigkeit, die sich sehr langsam in eine dem salpetersauren Harnstoff ähnliche Krystallmasse verwandelt. 0,4435 Grm. dieser über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden aufgelöst und mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Baryt versetzt; es wurde zur Trockne abgedampft, mit siedendem Wasser behandelt und filtrirt; das Filtrat gab mit Schwefelsäure 0,235 Grm. schwefelsauren Baryt, was 28,65 pC. Salpetersäurehydrat (NO_5, HO) entspricht; nach der Formel 2 ($C_4 H_5 NO_4$), NO_5, HO berechnen sich 29,57 pC.

Das vollkommen reine und von Salzsäure freie Glycocoll röthet merklich das Lackmuspapier. Bei dem Erhitzen mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd treibt es die Essigsäure vollständig aus; bei längerem Kochen mit kohlensaurem Kalk löst es eine erhebliche Menge Kalk auf.

Asparagin. — Der von mir früher gegebenen Liste der Pflanzen aus der Familie der Leguminosen, deren im Dunkeln gewachsene Stengel Asparagin enthalten, füge ich noch folgende Namen hinzu: Lathyrus odoratus, Lathyrus latifolius, Genista juncea, Colutea arborescens.

Man kann die Verbindung von Asparagin mit Kali krystallisirt erhalten, wenn man nach und nach einen Ueberschufs von fein gepulvertem Asparagin zu einer alkoholischen Kalilösung setzt, welche in einer mit einem Kork verschlossenen Glasröhre gelinde erwärmt wird. Die, zuerst trübe, Flüssigkeit klärt sich, und die Wandungen der Röhre bedecken sich mit blätterigen Krystallen.

Das Asparagin löst den Kalk auf, aber die Verbindung krystallisirt nicht und konnte nicht ohne überschüssigen Kalk erhalten werden. Bei dem Erhitzen auf 100° entwickelt sie etwas Ammoniak. Im luftleeren Raume getrocknet und mittelst Oxalsäure zersetzt ergab sie 20,66, 20,50 und 20,62 pC. Kalk, und 84,97 auf 130° erhitztes Asparagin. Die Formel $C_8 H_7 N_2 O_5$, CaO verlangt 18,60 pC. Kalk und 87,41 pC. $C_8 H_8 N_2 O_6$.

Zu einer heifsen Asparaginlösung setzte ich allmälig Quecksilberoxyd, bis sich dieses nicht mehr auflöste. Die Flüssigkeit trocknete nach dem Filtriren und Abdampfen zu einer gummiartigen Substanz ein. Die in dem luftleeren Raume getrocknete Verbindung enthielt nur 41,49 pC. Quecksilberoxyd, anstatt 46,76 pC., welche die Formel $C_8 H_7 N_2 O_5$, HgO verlangt.

Zu siedendem Wasser, welches Quecksilberoxyd suspendirt enthielt, setzte ich überschüssiges Asparagin zu, und liefs kochen, bis das Oxyd zu einem vollkommen weifsen Pulver

geworden war, welches mehrmals mit siedendem Wasser gewaschen wurde.

I. 0,996 Grm. im leeren Raume getrocknete Substanz gaben 0,670 Schwefelquecksilber und 0,416 bei 140° getrockn. Asparagin.

II. 2,304 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 1,557 Schwefelquecksilber und 0,955 bei 140° getrocknetes Asparagin.

Diese Resultate stimmen weder mit der Formel $C_8H_7N_2O_5$, 2 HgO (1) noch mit der Formel $C_8H_8N_2O_6$, 2 HgO (2) genau :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.		(1)	(2)
Quecksilberoxyd	62,61	62,90	2 HgO	63,71	62,07
Asparagin	41,76	41,40	$C_8H_8N_2O_6$	38,93	37,93
	104,37	104,30		102,64	100,00.

Das Cadmiumoxyd löst sich leicht in einer Asparaginlösung auf. Die heifs filtrirte Flüssigkeit giebt bei dem Erkalten eine grofse Menge feiner glänzender Prismen. 0,551 der im leeren Raume getrockneten Krystalle gaben nach dem Lösen in Salzsäure und Behandlung mit Schwefelwasserstoff 0,215 Schwefelcadmium oder 34,66 pC. Cadmiumoxyd. Die Formel $C_8H_7N_2O_5$, CdO verlangt 34,13 pC.

1 Aeq. Asparagin und 1 Aeq. schwefelsaures Kupferoxyd wurden aufgelöst. Bei dem Erkalten bildeten sich seidenartige Nadeln von Asparagin-Kupferoxyd; die davon durch Filtriren getrennte Flüssigkeit, welche blau und sehr sauer war, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie enthielt Asparagin, Schwefelsäure und Kupferoxyd. Die Reaction kann durch folgendes Schema dargestellt werden :

$$2\,(C_8H_8N_2O_6) + 2\,(SO_3,\ CuO) = C_8H_7N_2O_5,\ CuO + C_8H_8N_2O_6,\ SO_3,\ HO + SO_3,\ CuO.$$

1 Aeq. Asparagin und 2 Aeq. Quecksilberchlorid wurden zusammen aufgelöst. Bei dem Erkalten bildete sich ein Gemenge von feinen Prismen und grofsen Krystallen. Letztere waren Asparagin. Es wurde nun eine Lösung aus 1 Aeq. Asparagin und 4 Aeq. Quecksilberchlorid bereitet; die sich hieraus bildenden Krystalle, die den feinen Prismen des ersten Versuchs ähnlich waren, waren gleichartig.

I. 0,562 Grm. in leerem Raum getrockneter Substanz gaben bei der Analyse mit Salzsäure und Zinnchlorür 0,332 Quecksilber.

II. 0,809 Grm. gaben 0,555 Schwefelquecksilber.

III. 0,571 Grm. gaben nach der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, Behandlung mit Ammoniak und einem Gemenge von Salpetersäure und Essigsäure 0,500 Chlorsilber.

	gefunden				berechnet
	I.	II.	III.	$C_8 H_8 N_2 O_6$	19,61
Quecksilber	59,07	59,14	—	4 Hg	59,36
Chlor	—	—	21,62	4 Cl	21,03
					100,00.

Das wasserfreie Asparagin absorbirt das trockene salzsaure Gas. Die durch sehr anhaltende Einwirkung eines Gasstroms bei zwei verschiedenen Darstellungen erhaltene Verbindung enthielt 10,02 und 10,98 pC. Chlorwasserstoff. Die Formel 2 ($C_8 H_8 N_2 O_6$), H Cl verlangt 12,11 pC.

Wasserhaltiges Asparagin wurde im fein gepulverten Zustande längere Zeit hindurch der Einwirkung eines Stromes von trockenem salzsaurem Gase ausgesetzt; das letztere wurde dann durch einen Strom getrockneter Luft verdrängt. Die hierbei eintretende Gewichtszunahme betrug 23,19 pC. Die Verbindung verbreitete an der feuchten Luft saure Dämpfe. Als die Entwickelung derselben aufgehört hatte, wurde die Substanz in heifsem Wasser gelöst; bei dem Erkalten der Lösung bildeten sich grofse Krystalle, die, rasch gewaschen und getrocknet, nicht zerfliefslich waren. Diese Krystalle enthalten nur Chlorwasserstoff und unverändertes Asparagin, wovon ich mich durch Neutralisation derselben mittelst Ammoniak vergewissert habe. 0,618 Grm. der im luftleeren Raume getrockneten Substanz gaben 0,520 Chlorsilber, entsprechend 21,39 pC. Chlorwasserstoff; die Formel $C_8 H_8 N_2 O_6$, HCl erfordert 21,65 pC. Dieselbe Verbindung im krystallisirten Zustande läfst sich auch

so erhalten, dafs man 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salzsäure auflöst, die Lösung bei gelinder Wärme concentrirt, und Alkohol zusetzt.

Auch das salpetersaure Asparagin läfst sich sehr leicht darstellen, indem man 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure auflöst, die Lösung im luftleeren Raume über Kalk, bis zu Syrupconsistenz eindampft, und den Rückstand in einen gelinden erwärmten Trockenraum bringt; er wird fast gänzlich zu grofsen, nicht zerfliefslichen Krystallen, welche nur Asparagin und Salpetersäure enthalten.

Die Lösung von 1 Aeq. Asparagin in weniger als 2 Aeq. verdünnter Schwefelsäure scheidet nach der Concentration in luftleeren Raume grofse Krystalle aus, welche freies Asparagin sind. Löst man 1 Aeq. Asparagin in 2 Aeq. Schwefelsäure, so bilden sich keine Asparaginkrystalle mehr; aber die Verbindung läfst sich nicht krystallisirt erhalten, selbst nicht auf Zusatz von Alkohol.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Asparaginverbindungen, so wie die schon früher bekannt gewesenen, lassen sich in folgender Weise zusammenstellen :

Krystallisirtes Asparagin	$C_8 H_{10} N_2 O_8$	
Wasserfreies Asparagin	$C_8 H_8 N_2 O_6$	
Kaliverbindung	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	KO
Kalkverbindung	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	CaO
Kupferoxydverbindung	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	CuO
Silberoxydverbindung	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	AgO
Zinkoxydverbindung	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	ZnO
Cadmiumoxydverbindung	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	CdO
Quecksilberoxydverbindung	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	HgO ?
„ „ „	$C_8 H_7 N_2 O_5$,	2 HgO?
Verb. mit salpeters. Silberoxyd	$C_8 H_8 N_2 O_6$,	2 (NO_5, AgO)
„ „ Quecksilberchlorid	$C_8 H_8 N_2 O_6$,	4 Hg Cl
Oxals. Verbindung	$C_8 H_8 N_2 O_6$,	2 $C_2 HO_4$
Salzs. Verbindung	$C_8 H_8 N_2 O_6$,	HCl
„ „ „	2 ($C_8 H_8 N_2 O_6$),	HCl ?
Salpeters. Verbindung	$C_8 H_8 N_2 O_6$,	NO_5, HO ?
Schwefels. Verbindung	$C_8 H_8 N_2 O_6$,	2 (SO_3, HO) ?

Ueber die Blätter von Arctostaphylos uva ursi;

von *A. Kawalier.*

(Briefliche Mittheilung von Fr. Rochleder.)

Ich habe Ihnen schon vor längerer Zeit mitgetheilt, dafs Hr. Kawalier in meinem Laboratorium mit der Untersuchung der Blätter der Bärentraube beschäftigt ist. Ich theile die Resultate hier mit, welche er bei seiner Untersuchung erhalten hat.

Das wässerige Decoct der Blätter giebt mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, der fast reines *gallussaures* Bleioxyd ist. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Retorte abdestillirt bis sie schwache Syrupsconsistenz hat, und von etwas ausgeschiedenem Bleisalz abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und bei einer nicht zum Kochen gehenden Wärme weiter eingedampft. Nach ein paar Tagen scheidet sich ein Körper, der unter dem Namen Arbutin schon seit längerer Zeit bekannt ist, in nadelförmigen Krystallen aus.

Durch Umkrystallisiren gereinigt stellt er lange, dünne, farblose, bitter schmeckende Prismen dar, löslich in Alkohol, Aether und Wasser, die erhitzt schmelzen, und zu einer amorphen Masse erstarren. Im lufttrocknen Zustande gaben diese Krystalle von Arbutin die Zusammensetzung : $C_{32} H_{24} O_{21}$. Bei 100° C. getrocknet, wobei sich ihr Aussehen nicht verändert, haben sie die Zusammensetzung $C_{32} H_{22} O_{19}$. Mit Emulsin in Wasser gelöst zersetzen sie sich. Wird die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen, so löst sich darin eine Substanz auf, die nach dem Verdunsten des Aethers in Krystallen zurückbleibt, Arctuvin. Der mit Aether erschöpfte Rückstand enthält Traubenzucker, den man durch Ausziehen mit Alkohol von dem Emulsin trennt und durch Umkrystallisiren

aus Wasser reinigt. Das Arctuvin besitzt die Zusammensetzung $C_{20}\ H_{10}\ O_7$.

Lufttrockenes Arbutin $C_{20}H_{10}O_7 + C_{12}H_{14}O_{14} = C_{32}H_{24}O_{21}$

Bei 100° C. getrockn. Arbutin $C_{20}H_{10}O_7 + C_{12}H_{12}O_{12}$.

Das Arctuvin kann durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Wasser, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, in 4 bis 6 Linien langen, 2 bis 3 Linien breiten, vierseitigen, farblosen, bittersüfsen Nadeln erhalten werden. Aus verdünnten wässerigen Lösungen, die noch nicht vollkommen entfärbt sind, erscheint es bei langsamem Verdunsten in zolllangen, halbzolldicken, braunen Krystallen. Seiner Zusammensetzung nach läfst es sich als ein Oxydationsproduct eines Körpers betrachten, der dem Camphor gleich zusammengesetzt ist.

$$\underbrace{C_{20}\ H_{16}\ O_2}_{\text{2 Aeq. Camphor.}} + O_5 - H_6 = C_{20}\ H_{10}\ O_7.$$

Eine Lösung der Krystalle in Wasser giebt auf Zusatz einer Lösung von Eisenchlorid eine indigblaue Färbung, die aber innerhalb einer Secunde sich in eine grüne und dann braungelbe verwandelt. Wollte man von dieser Reaction auf einen Zusammenhang mit der Salicylgruppe schliefsen, so könnte man dieses Arctuvin als ein mit den Elementen der Oxalsäure verbundenes salicyligsaures Aethyloxyd betrachten.

$$C_{20}\ H_{10}\ O_7 = C_2\ O_3 + C_4\ H_5\ O + C_{14}\ H_5\ O_3.$$

In der Gaultheria procumbens (Fam. der Ericineae) kömmt bekanntlich salicylsaures Methyloxyd vor, gepaart mit einer noch unbekannten Substanz.

Das Arbutin nimmt mit Ammoniakdämpfen und Luft in Berührung eine schwach bläuliche Farbe an. Das Arctuvin mit Luft und Ammoniak in Berührung wird schwarz. Die dabei gebildete ammoniakhaltende Verbindung ist nach der Formel $C_{20}\ H_{10}\ N_2\ O_{20}$ zusammengesetzt.

Das Arctuvin wird sehr leicht durch oxydirende Substanzen

verändert und schon durch eine kalte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali braun gefärbt.

Aufser Gallussäure und Arbutin sind noch Fett, Wachs und Chlorophyll in den Blättern der Bärentraube enthalten, ferner etwas Zucker, Spuren eines ätherischen Oeles, so wie kleine Mengen eines Körpers, der, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erwärmt, ein ätherisches Oel liefert, das an der Luft schnell Sauerstoff anzieht und sich dabei dunkel färbt. Ein solches oxydirtes Oel wurde der Formel $C_{20}H_{16}O_{3}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Nebst diesen Substanzen ist noch ein harzartiger Körper in dem wässerigen Auszuge der Blätter enthalten, der durch Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausgeschieden wird, und durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{80}\,H_{34}\,O_{30} + HO$.

$$C_{80}\,H_{64}\,(= 8\,C_{10}\,H_{8}) - H_{30} + O_{30} = C_{80}\,H_{34}\,O_{30}.$$

Ueber vier andere Pflanzen aus derselben Familie werde ich nächstens Einiges mitzutheilen in der Lage seyn.

Analyse des Meteoreisens von Rasgatà;

von *F. Wöhler.*

(Aus den Sitzungsberichten der Wiener Academie der Wissenschaften 1852.)

Dieses Eisen ist 1823 von Boussingault und Mariano de Rivero bei dem Dorfe Rasgatà, nordöstlich von Bogota in Süd-Amerika, gefunden und im T. XXV der Annales de chimie et de physique p. 438 beschrieben worden. Sie fanden es zusammengesetzt aus :

Eisen	90,76
Nickel	7,87
	98,63.

Weitere Angaben darüber findet man in Partsch's Werk „die Meteoriten" S. 125. Da über den wirklichen Nickelgehalt dieses Eisens Zweifel entstanden waren, so habe ich es, auf den Wunsch des Hrn. Partsch, einer neuen Analyse unterworfen. Das dazu angewandte Material hatte derselbe von einem gröfseren Stück in dem kaiserlichen Mineralienkabinet zu Wien abschneiden lassen. Es war ein ganzes, scharf abgeschnittenes, auf mehreren Seiten polirtes Stück, 3,977 Gramm schwer.

Es wurde in concentrirter Salzsäure aufgelöst. Die Auflösung geschah nur sehr langsam und erforderte zur Vollendung mehrere Tage und die Hülfe von Wärme.

Das sich entwickelnde Wasserstoffgas hatte den Geruch von dem von gewöhnlichem Eisen. Es wurde durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, in der sich allmälig ein etwa 2 Milligramm schwerer schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber bildete, zum Beweis, dafs dieses Eisen eine kleine Menge Schwefeleisen enthält.

In dem Mafse, wie sich das Eisen auflöste, sonderten sich daraus zweierlei, schon unter der einfachen Loupe unterscheidbare Substanzen ab, ein feines, weifses Pulver und metallglänzende Theilchen.

Das Gewicht dieses in Salzsäure unlöslichen Rückstandes betrug 0,018 Grm. oder 0,452 pC.

Die metallischen Theilchen darin waren stark magnetisch und konnten daher mittelst eines Magnets ausgezogen werden. Ihr Gewicht betrug 0,015 Grm. oder 0,37 pC.

Unter dem Mikroscop, bei 80facher Vergröfserung, erschien dieser Körper in Gestalt zinnweifser, starkglänzender, ästiger oder hackiger Massen, von denen einige stahlblau angelaufen waren. Von Salpetersäure wurde er kaum angegriffen und selbst von Königswasser nur schwer aufgelöst. Ehe die Stückchen ganz aufgelöst waren, wurden sie, nach dem Abwaschen,

nochmals unter dem Mikroscop betrachtet. Da zeigte es sich, dafs fast auf jedem derselben Körnchen von einem durchsichtigen, bräunlich-gelben Mineral zum Vorschein gekommen waren, das ganz das Ansehen von gewissen Arten von Olivin hatte und offenbar in die metallische Verbindung eingewachsen war. Ein Körnchen hatte deutliche Krystallflächen und war dunkel braungelb. Dieses olivinartige Mineral war auch, ungleichförmig in einzelnen Parthien vertheilt, bei der mikroscopischen Betrachtung einer geätzten Fläche auf dem noch ganzen Meteoreisen sehr deutlich zu erkennen.

Nachdem alles Metallische von diesem Rückstand aufgelöst war, wurde die Lösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschufs versetzt, eingedampft, die Masse geglüht und mit Wasser ausgezogen. Diese Lösung gab, nach dem Neutralisiren und Erwärmen mit Salpetersäure, mit Salmiak, schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak, den wohl characterisirten, krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Doppelsalz. Das erhaltene Oxyd wurde in Salzsäure gelöst. Die Lösung gab mit überschüssigem Ammoniak Eisenoxydhydrat und eine blafsblaue Nickellösung, aus der durch Schwefelammonium schwarzes Schwefelnickel gefällt wurde.

Der in Salzsäure unlösliche, magnetische Körper war also das, wie es scheint den meisten Meteoreisen eigenthümliche Phosphor-Nickel-Eisen.

Das davon getrennte weifse Pulver wog 0,003 Grm. oder 0,08 pC. Bei 80facher Vergröfserung sah man, dafs es aus klaren, meist farblosen, abgerundeten Stückchen von starkem Glanz bestand. Einige waren bräunlich-gelb, wie Olivin, andere, aber nur wenige, tief blau, wie Saphir, und ein einziges war blafs rubinroth *). Die meisten waren farblos und bei einigen

*) Es wäre merkwürdig, wenn im Meteoreisen Saphire und Rubine vorkämen. Auch in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstand von

von diesen glaubte ich Krystallflächen zu erkennen. Ihre Härte zeigte, dafs sie nicht Quarz sein konnten, denn mit weichem Eisen auf einer Bergkrystallfläche gerieben, ritzten sie dieselbe so stark, dafs die Stelle ganz matt wurde. Mehr war bei der kleinen Menge nicht zu ermitteln.

Zur Aufsuchung von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Körpern wurde durch die Auflösung des Eisens in Salzsäure 24 Stunden lang gewaschenes Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es entstand ein nur geringer, blafsgelber Niederschlag, der hauptsächlich aus Schwefel bestand, bei näherer Prüfung jedoch deutliche Spuren von Kupfer und Zinn verrieth.

Die vom Schwefelwasserstoff befreite Eisenlösung gab schon durch ihre ungewöhnlich grüne Farbe den Nickelgehalt zu erkennen. Durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali wurde das Eisen darin in Chlorid verwandelt, sie wurde dann stark verdünnt, allmälig mit Ammoniak bis zur dunkeln, braunrothen Färbung neutralisirt, und das Eisen dann durch neutrales bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Nach dem Erwärmen wurde der Eisenniederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das zurückbleibende rothe Eisenoxyd wog 5,280 Grm.

Da sich bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure möglicherweise Phosphor oxydirt und aufgelöst und bei der Fällung des Eisens als phosphorsaures Eisenoxyd mit gefällt haben konnte, so wurde das erhaltene Eisenoxyd mit seinem gleichen Gewicht kohlensauren Natrons ½ Stunde lang in einem Platintiegel einer starken Glühhitze ausgesetzt, die Masse mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und erwärmt, und mit Ammoniak und einem Gemische von Salmiak und schwefelsaurer Talkerde versetzt. Es entstand sogleich der

---

Tolucaeisen, das ich Liebig verdanke, fand ich ein mikroscopisches krystallinisches Stückchen von tief rubinrother Farbe. Dieser unlösliche Rückstand verdient also bei jedem Meteoreisen auch mikroscopisch genau untersucht zu werden.

krystallinische Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, der nach dem Auswaschen mit Ammoniak und Glühen 0,049 Grm. phosphorsaure Talkerde gab, entsprechend 0,0315 Phosphorsäure = 0,014 Grm. oder 0,35 pC. Phosphor.

Nach Abzug dieser Phosphorsäure bleiben für das Eisenoxyd 5,248 Grm. = 3,673 Grm. Eisen, oder 92,35 pC.

Aus der von dem Eisenniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurden Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium gefällt, der schwarze Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung die beiden Metalle bei Siedhitze durch kaustisches Kali ausgefällt. Der apfelgrüne Niederschlag gab nach dem Glühen 0,353 Grm. dunkel grüngraues Oxyd.

Zur Trennung des Kobalts wurde es wieder in Salzsäure gelöst, wieder mit Kali gefällt, das Hydrat, nach der vortrefflichen Methode von Liebig, in einem Gemische von Blausäure und Kali gelöst, die gelbe Lösung gekocht und mit reinem Quecksilberoxyd gefällt. Der Nickelniederschlag gab nach dem Glühen an der Luft 0,34 Grm. hell grünlichgraues Nickeloxydul, entsprechend 6,71 pC. metallischem Nickel.

Die 0,340 Nickeloxydul abgezogen von dem zuerst erhaltenen kobalthaltigen Oxyd, bleiben für Kobaltoxydul 0,013 Grm., entsprechend 0,25 pC. metallischem Kobalt, welches aus der neutralisirten Lösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt und an seinen characteristischen Eigenschaften als wirklich vorhanden erkannt werden konnte.

Hiernach wurden in 100 Gewichtstheilen dieses Exemplars von Meteoreisen von Rasgatà gefunden :

Eisen	92,35
Nickel	6,71
Kobalt	0,25
Phosphor-Nickel-Eisen . .	0,37
Phosphor	0,35
Olivin und andere Mineralien	0,08
Kupfer, Zinn, Schwefel . .	Spuren
	100,11.

Passiver Zustand des Meteoreisens.

Ich habe bei den meisten Meteoreisenarten die merkwürdige Eigenschaft beobachtet, sich in dem sogenannten passiven Zustand zu befinden, das heifst unfähig zu sein, aus einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd Kupfer zu reduciren, und erst durch Berührung mit gewöhnlichem Eisen, indem es damit einen electrischen Strom erregt, reducirend zu werden. Aus vergleichenden Versuchen geht hervor, dafs diese Eigenthümlichkeit nicht mit dem Nickelgehalt und der Eigenschaft, beim Aetzen die Widmannstätten'schen Figuren zu geben, im Zusammenhang steht. Denn nicht jedes Meteoreisen befindet sich in diesem Zustand, und einige Arten, welche die schönsten Figuren geben, sind activ, während z. B. das von Green-County in Nordamerika bei einem Nickelgehalt von 19 pC. keine Figuren giebt und dabei passiv ist.

Von den Eisenarten, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, zeigten sich 8 passiv, 6 activ, und 4 standen zwischen beiden, insofern sie die Reduction des Kupfers nicht momentan, sondern erst nach längerer Berührung bewirkten.

Vorläufig dürfte man vermuthen können, dafs vielleicht ursprünglich jedes Meteoreisen bei seiner Ankunft auf der Erde sich im passiven Zustande befinde, dafs dieser Zustand aber nachher im Verlauf der Zeit und unter gewissen localen Einflüssen wieder vergehen. Als extreme Beispiele könnte man anführen das Eisen von Lenarto in Ungarn, welches activ oder reducirend und dessen Fallzeit unbekannt ist, und das Eisen von Braunau in Böhmen, welches am 14. Juli 1847 gefallen und jetzt noch vollkommen passiv ist, und zwar nicht blofs an der Oberfläche, denn läfst man dasselbe durch den Contact mit gewöhnlichem Eisen sich unter der Kupferlösung

verkupfern und feilt dann das reducirte Kupfer wieder ab, so zeigt sich die neue Eisenfläche wieder vollkommen passiv *).

W.

Ueber das Aethalon;

von *R. Piria* **).

Die dem Aceton entsprechende Verbindung aus der Aethalreihe, das *Aethalon*, erhält man sehr leicht, indem man Aethalsäure mit einem Ueberschufs von gelöschtem Kalk rasch destillirt. Zur Reinigung des Aethalons genügt es, dasselbe mehrmals aus siedendem Weingeist umkrystallisiren zu lassen, welcher es um so leichter auflöst, je concentrirter er ist. Es bildet kleine perlmutterglänzende Blättchen, deren Analyse ergab :

Kohlenstoff	82,46	82,94
Wasserstoff	13,94	14,04

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{62}H_{62}O_2$, welche verlangt:

C_{62}	372	82,67
H_{62}	62	13,78
O_2	16	3,55
	450	100,00.

Zusammensetzung der Mineralwasser zu Wiesbaden und Ems;

nach *Fresenius* ***)

Fresenius hat eine Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser in Nassau unternommen, von welcher bis jetzt die Resultate über den Kochbrunnen zu Wiesbaden und über mehrere Quellen zu Ems veröffentlicht sind. Im Folgenden ist die Menge der festen Bestandtheile für 1000 Theile Wasser zusammenge-

*) Von diesem merkwürdigen Eisen verdanke ich ein ausgezeichnetes Stückchen der Güte des Herrn Prof. Duflos.

**) Compt. rend. XXXIV, 140.

***) Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau; I. und II.

stellt; der Gehalt an Gasen (in der freien Kohlensäure ist die zur Bildung saurer kohlensaurer Salze nöthige mit einbegriffen) ist, bezogen auf 1000 Grm. Wasser, ausgedrückt in Cubikcentimetern für die Quellentemperatur.

	Wiesbaden	*Ems*			
	Kochbrunnen	Kesselbrunnen	Krähnchen	Fürstenbrunnen	Neue Quelle
Temperatur	68° C.	46°,2	29°,5	35°,2	47°,5
Spec. Gew. bei 12°	1,00666	1,00310	1,00293	1,00312	1,00314
Chlornatrium	6,83565	1,01179	0,92241	0,98320	0,94664
Chlorkalium	0,14580	—	—	—	—
Chlorlithium	0,00018	—	—	—	—
Chlorammonium	0,01672	—	—	—	—
Chlorcalcium	0,47099	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,20391	—	—	—	—
Jodmagnesium	Spur	—	—	—	—
Jodnatrium	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Brommagnesium	0,00355	—	—	—	—
Bromnatrium	—	?	?	?	?
Schwefels. Kalk	0,09022	—	—	—	—
„ Natron	—	0,00080	0,01794	0,02019	0,01405
„ Kali	—	0,05122	0,04279	0,03925	0,05684
Kohlens. Natron	—	1,39818	1,36507	1,43551	1,47850
„ Kalk	0,41804	0,16393	0,15594	0,16060	0,16194
„ Magnesia	0,01039	0,12333	0,12926	0,13189	0,13918
„ Eisenoxydul	0,00565	0,00263	0,00157	0,00192	0,00225
„ Manganoxydul	0,00059	0,00045	0,00068	0,00057	0,00113
„ Baryt	Spur	} 0,00040	0,00012	0,00023	0,00028
„ Strontian	Spur				
„ Kupferoxyd	Spur	—	—	—	—
„ Lithion	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Kalk	0,00039	—	—	—	—
Arsens. Kalk	0,00015	—	—	—	—
Phosphors. Thonerde	—	0,00125	0,00042	0,00044	0,00142
Kiesels. Thonerde	0,00051	—	—	—	—
Kieselerde	0,05992	0,04750	0,04945	0,04919	0,04927
Organische Substanz	Spur	—	—	—	—
Summe der festen Bestandtheile	8,26266	2,80148	2,68565	2,82299	2,85150
Freie Kohlensäure	522,9cc	944,1cc	999,1cc	933,0cc	914,4cc
Stickgas	3,3	—	—	—	—

Notiz über das Tyrosin;

von *R. Piria*.

(Briefliche Mittheilung.)

Zur Darstellung des Tyrosins aus Horn läfst sich folgendes Verfahren mit grofsem Vortheil anwenden. Man bereitet zuerst eine Mischung von 3 Liter Wasser mit 1300 Grm. käuflicher Schwefelsäure, erhitzt die Mischung in einem bleiernen Kessel bis nahe zum Sieden, und setzt portionenweise 500 Grm. Hornspäne hinzu; man läfst das Ganze dann etwa 48 Stunden lang sieden. Nun verdünnt man die Flüssigkeit mit vielem Wasser, und neutralisirt die freie Säure mit Kalkhydrat. Dann filtrirt man, und läfst das Filtrat 1 bis 2 Stunden hindurch mit etwas Kalkmilch sieden, welche Operation zum Zweck hat, die schwefelhaltige Substanz zu zersetzen und die Flüssigkeit vollends zu entfärben. Man filtrirt abermals, und dampft die Flüssigkeit bei einer ihrem Siedepunkt nahen Temperatur ein, wobei man einen schwachen aber anhaltenden Strom von Kohlensäure hindurchstreichen läfst. Die Fällung des Kalks durch die Kohlensäure ist der schwierigste aber zugleich auch wesentlichste Theil dieses Verfahrens, denn der Kalk wird nur in der Hitze und sehr langsam niedergeschlagen; defshalb mufs das Einleiten von Kohlensäure während der ganzen Dauer dieser Operation fortgesetzt werden. Es scheint sogar, dafs bei Ueberschreitung einer gewissen Temperaturgrenze der zuerst gefällte kohlensaure Kalk wieder aufgelöst werde, und um diesem Uebelstand zu entgehen thut man gut, die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit zu filtriren und das Filtrat aufs Neue der Einwirkung von Kohlensäure zu unterwerfen. Falls man mit den oben angegebenen Quantitäten arbeitet, kann man das Eindampfen

unterbrechen, wenn die Flüssigkeit auf 2½ bis 3 Liter concentrirt ist; läfst man sie dann bis zum andern Tage ruhig stehen, so krystallisirt das Tyrosin heraus. Bei dem Abdampfen der Mutterlauge erhält man Leucin mit etwas Tyrosin gemengt. Manchmal ereignet es sich, dafs aller angewendeten Sorgfalt ungeachtet aus der erkalteten Flüssigkeit Nichts heraus krystallisirt; man mufs dann von Neuem erhitzen und Kohlensäure hindurchleiten, so lange sich noch kohlensaurer Kalk ausschridet.

Eine Reaction, welche das Tyrosin — selbst wenn seine Menge nur 5 bis 6 Milligramm beträgt — leicht erkennen läfst, ist folgende. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tyrosin bildet sich Tyrosinschwefelsäure, deren neutrale Salze mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung geben. Man bringt etwas Tyrosin (einige Milligramme) auf ein Uhrglas und benetzt sie mit 1 oder 2 Tropfen Schwefelsäure; man läfst das Glas zugedeckt eine halbe Stunde lang stehen, verdünnt dann die Mischung mit Wasser, sättigt die Säure mit etwas kohlensaurem Kalk in der Hitze, und filtrirt; setzt man zu dem Filtrat einige Tropfen einer Eisenchloridlösung, welche keine freie Säure enthält, so zeigt sich sogleich eine sehr reiche violette Färbung, welche derjenigen sehr ähnlich ist, die durch salicylige Säure mit Eisenchloridlösung hervorgebracht wird.

Ausgegeben den 28. Mai 1852.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXII. Bandes drittes Heft.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats und Selbstzersetzung chemischer Verbindungen;

von Dr. *Heinrich Debus*.

III.

In einer andern Abhandlung *) habe ich eine den xanthogensauren Salzen correspondirende Verbindungsreihe beschrieben, entstanden aus diesen durch Substitution von zwei Atomen Schwefel durch zwei Atome Sauerstoff.

Es ist für die theoretische Chemie von Wichtigkeit, alle Glieder solcher Reihen mit einander zu vergleichen, um zu sehen, wie weit die allgemeine Aehnlichkeit derselben reicht und wo dieselbe verschwindet. Um das Gesagte zu rechtfertigen, will ich nur an die aus den meisterhaften Untersuchungen Hofmann's über das Anilin sich ergebende Thatsache erinnern, dafs diese dem Ammoniak ganz ähnliche Basis kein entsprechendes Nitril zu bilden vermag. Dieser Umstand ist ein wichtiger Stützpunkt für die Formel, welche der genannte Chemiker dem Anilin gegeben hat.

---

*) Annal. d. Chemie u. Pharmacie LXXV, 121.

Ich habe früher die Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethyl-Bioxysulfocarbonat und die dabei erhaltenen Zersetzungsproducte beschrieben *). Die Versuche, welche ich über die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und dem, dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat correspondirenden, sauren kohlensauren Aethylbisulfuret, $AeO \, . \, C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\}$ angestellt habe, theile ich in den folgenden Zeilen mit.

Uebergiefst man $AeO \, . \, C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\}$ mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so tritt augenblicklich unter Schwefelabscheidung eine schnell fortschreitende Zersetzung ein, und wenn die Quantität des Ammoniaks hinreichend war, so ist nach wenigen Minuten der Aether zerstört. Wird hierauf die Flüssigkeit von dem Schwefel abfiltrirt, und im Anfang im Wasserbad, später über Schwefelsäure verdampft, so krystallisiren fast zu gleicher Zeit zwei oder drei verschiedene Substanzen, gemischt mit einem weifsen flockigen Körper, und zwar im Verhältnifs zum angewandten Material in so geringer Menge, dafs ich mich auf eine nähere Untersuchung derselben nicht einlassen, sondern mit einigen Reactionen begnügen mufste.

Eine dieser Substanzen zeigte die Form und das Verhalten des Urethans; eine andere krystallisirte in Prismen, und war leicht in Wasser und Alkohol löslich. Diese Lösungen reagirten neutral, wurden nicht durch Platinchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd und essigsaures Bleioxyd verändert; dieselben entwickelten mit Kalilauge erwärmt kein Ammoniak. In einem Röhrchen erhitzt schmolz dieselbe Verbindung zu einer klaren Flüssigkeit, die bei stärkerem Erwärmen in einen überdestillirenden flüssigen, und einen bei der Zersetzungstemperatur nicht flüchtigen, weifsen, festen Körper zerlegt wurde. Dieser weifse Rückstand sublimirte bei stärkerem Erhitzen unverändert.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXII, 1.

$AeO \cdot C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\}$ mit Ammoniakgas in alkoholischer Lösung zusammengebracht lieferte gleichfalls kleine Mengen krystallisirbarer Zersetzungsproducte, welche im Allgemeinen dasselbe Verhalten zeigten, wie die aus wässeriger Lösung erhaltenen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Aether $AeO \cdot C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\}$, namentlich bei Gegenwart von Wasser, zum gröfsten Theil in Alkohol, Kohlensäure und Schwefel zersetzt wird.

Eine ätherische Lösung des sauren kohlensauren Aethyl-Bisulfurets schien die günstigsten Resultate zu versprechen. Ein Theil desselben wurde in vier bis fünf Theilen Schwefeläther aufgelöst und durch diese Flüssigkeit ein Strom wohlgetrocknetes Ammoniakgas geleitet. Nachdem eine Portion NH_3 absorbirt war, erwärmte und trübte sich die Auflösung plötzlich und setzte Schwefel in Krystallen ab, während der Geruch des absorbirten Ammoniaks verschwand. Dieser Vorgang wurde drei bis viermal beobachtet; dann schien das Ammoniak keine Wirkung mehr auszuüben und alles saure kohlensaure Aethyl-Bisulfuret zersetzt zu seyn. Das Flüssige wurde nun von den niedergeschlagenen Schwefelkrystallen abfiltrirt und in einer Retorte im Wasserbad erhitzt. In dem Grade, als der Schwefeläther, das überschüssig angewandte Ammoniak und das bei der Zersetzung gebildete Schwefelammonium abdestillirte, wurde ein gelber ölartiger Körper und kleine weifse Krystalle abgeschieden. In reinem Aether waren die Krystalle sehr schwer, das Oel sehr leicht löslich. Vermittelst eines Trichters trennte ich diese beiden Zersetzungsproducte theilweise und dann durch das folgende Verfahren vollständig von einander. Die krystallisirbare Verbindung wurde in der geringsten Menge kochenden Alkohols gelöst und die Flüssigkeit siedend filtrirt. Nach dem Erkalten des Filtrats krystallisirte die Substanz in kleinen weifsen

Prismen, welche einigemal umkrystallisirt und zuletzt mit Aether und Wasser gewaschen wurden. Dieser Köper war

Allophansaures Aethyloxyd.

Wasser benetzt diese Verbindung schwierig und löst im kalten und warmen Zustand nur wenig davon auf. Kalter Alkohol nimmt mehr auf als kochendes Wasser. In siedendem Weingeist löst es sich sehr leicht und krystallisirt bei dem Erkalten desselben zum gröfsten Theil in kurzen Prismen wieder aus. Aus verdünnten Lösungen schiefst es bei dem langsamen Verdampfen in concentrisch gruppirten Nadeln an. Schwerlöslich in Chlorwasserstoff und Schwefeläther. Die Auflösungen des allophansauren Aethyloxyds reagiren neutral und werden nicht durch essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und salpetersaures Silberoxyd gefällt. Zwischen 2 Uhrgläsern langsam erhitzt schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, die bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Erwärmt man es ein wenig über seinen Schmelzpunkt, so sublimirt es in Gestalt einer feinen Wolle. Aus einer kleinen Retorte der trockenen Destillation unterworfen, geht eine Flüssigkeit über, während ein weifser Körper zurückbleibt, der alle Eigenschaften der Cyanursäure besitzt.

I. 0,244 Grm. allophansaures Aethyloxyd mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,327 Grm. Kohlensäure und 0,137 Grm. Wasser.

II. 0,188 gaben 0,256 Kohlensäure und 0,107 Wasser.

III. 0,135 von einer andern Darstellung gaben 0,179 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

IV. 0,170 Grm. von derselben Substanz, wie zu Analyse III, gaben 0,232 Grm. Kohlensäure und 0,095 Grm. Wasser.

V. 0,099 mit Natronkalk erhitzt gaben 0,333 Platinsalmiak und

0,245 mit chromsaurem Kali und kohlensaurem Natron verbrannt gaben keine Spur Schwefelsäure.

Aus diesen Daten berechnet sich für 100 Theile :

	I.	II.	III.	IV u. V.
Kohlenstoff	36,55	37,14	36,16	37,21
Wasserstoff	6,23	6,32	6,09	6,17
Stickstoff	—	—	—	21,14
Sauerstoff	—	—	—	—

Liebig und Wöhler erhielten *) :

	I.	II.
Kohlenstoff	37,889	38,30
Wasserstoff	6,044	6,04
Stickstoff	17,956	17,75
Sauerstoff	38,111	37,91
	100,000	100,00.

Die Formel AeO , C_4 H_3 N_2 O_5 verlangt :

Kohlenstoff	36,718
Wasserstoff	5,995
Stickstoff	21,260
Sauerstoff	36,027
	100,000.

Die zu meinen Analysen angewandte Substanz wurde im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, und die Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd bei vorgelegten Kupferdrehspänen ausgeführt.

Die Mutterlaugen von dem allophansauren Aethyloxyd gaben bei dem freiwilligen Verdunsten Gemenge eines neutralen, in Nadeln krystallisirenden Körpers, und einer amorphen, der Stärke ähnlichen Substanz. Diese beiden Verbindungen verhielten sich gegen Lösungsmittel gleich und gaben mit den

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIX, 291.

gewöhnlichen Reagentien keine Niederschläge. Der ölige Körper, welcher nächst dem allophansauren Aethyloxyd in der gröfsten Menge, aber im Verhältnifs zu dem bei seiner Darstellung verbrauchten Material sehr sparsam, erhalten wurde, zeigte folgende Eigenschaften : Gelbes, höchst unangenehm riechendes und in Wasser untersinkendes Oel. Leicht in Aether, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Indifferent gegen Reagentien in alkoholischer Lösung. Bei längerem Aufbewahren setzte sich Schwefel in schönen Octaëdern aus demselben ab. In einer kleinen Retorte erwärmt, wurde derselbe unter Abscheidung von Schwefel und einer schwarzen kohligen Masse zersetzt, während ein stinkendes Oel überdestillirte.

Eine alkoholische Auflösung der Substanz mit Kalilauge gemischt, und das Ganze längere Zeit sich selbst überlassen, zeigte einen Absatz von unterschwefligsaurem Kali in langen Krystallnadeln. Die Mutterlauge von diesen Krystallen gab nach der Entfernung des überschüssigen Kalis mit Kohlensäure, und Abdampfen im luftleeren Raume keine andere Verbindung.

Die Zersetzung des Aethers $AeO \,.\, C_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ S_2 \end{matrix} \right\}$ durch Ammoniak kann im Einklang mit den eben beschriebenen Reactionen durch folgende Gleichung dargestellt werden :

$$2\,AeO \,.\, C_2 \left\{ \begin{matrix} O_3 \\ S_2 \end{matrix} \right\} + 2\,NH_3 = \overbrace{C_8\,H_8\,O_6\,N_2}^{\text{Allophans. Aethyloxyd.}} + C_4\,H_5\,S + S_2 + HS + 2\,HO.$$

Das oben beschriebene gelbe Oel ist in dieser Gleichung als eine Schweflungsstufe des Aethyls angenommen. Diese Annahme ist zwar durch keine Analyse bestätigt, weil ich die kleine Quantität Substanz, welche zu meiner Disposition stand, nicht gehörig reinigen konnte, wird aber sehr durch die Thatsache unterstützt, dafs unter den Zerzetzungsproducten derselben

mit Kali keine Schwefelcyanverbindung gefunden werden konnte. In allen Körpern, welche ich bei meinen Arbeiten über die Verbindungen des Aethyloxyds mit Schwefelkohlenstoff etc. und deren Zersetzungsproducte in der Hand gehabt habe, liefsen sich immer die Radikale Ae und C erkennen. So zerfällt die Xanthogensäure beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoff und Weingeist, Aethyl-Bioxysulfocarbonat bei dem Destilliren in sulfokohlensaures Aethyloxyd, Schwefelkohlenstoff etc. und bei dem Behandeln mit Ammoniak in Xanthogenamid und xanthogensaures Ammoniumoxyd; das Xanthogenamid zerfällt bei dem Kochen mit Alkalien in Schwefelcyanwasserstoff und Alkohol. Entsteht bei der Behandlung von Ae O . $C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\}$ mit Ammoniak in der Gestalt des gelben Oels eine Verbindung von Aethyloxyd oder Schwefeläthyl mit Schwefelkohlenstoff oder Kohlensäure, dann mufs dasselbe beim Zusammenbringen mit Kali ein Salz von der Form Kx . Ae x . 2 Cx_2 geben, wo x Schwefel oder Sauerstoff bedeutet; ähnlich wie aus schwefelkohlensaurem Aethyloxyd und Kali, kohlensaures Aethylkaliumsulfuret entsteht.

Ist aber das gedachte gelbe Oel eine Amidverbindung, hervorgegangen aus dem Einflufs des Ammoniaks auf Ae O . $C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\}$, dann ist es ebenso wahrscheinlich, dafs es mit Kali eine Rhodanverbindung hervorbringt. Da aber bei dieser Zersetzung weder Verbindungen der einen noch der andern Art, sondern nur unterschwefligsaures Kali gefunden werden konnte, so ist die gelbe ölartige Substanz wahrscheinlich eine Schweflungsstufe des Aethyls und ihre Zersetzung durch Kali wird durch die Gleichung :

$$\text{Ae S} + S_x + \text{KO HO} = \text{AeO HO} + \text{KS} + S_x$$

ausgedrückt. Der Mehrbetrag an Schwefel, als dem einfach Schwefeläthyl entspricht, bringt mit dem überschüssigen Kali Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali hervor.

Die Allophansäure wurde, bei der Einwirkung der Cyansäure auf Alkohol, in Verbindung mit Aethyloxyd von Liebig und Wöhler entdeckt; sie ist ein Uebergangspunkt von der Cyansäure zur Kohlensäure. Die Bildung derselben aus Ae O . $C_2 \left\} \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\{$ und Ammoniak deutet die Existenz einer Verbindung des Radicals C oder C_2 in dem sauren kohlensauren Aethyl-Bisulfuret Ae O . $C_2 \left\} \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\{$ an, und unterstützt die für dasselbe angenommene Formel.

Es ist in jeder Wissenschaft die höchste Aufgabe, das allgemeine Band aufzufinden, welches die einzelnen Thatsachen verbindet. Je mehr sich die Einzelheiten anhäufen, um so fühlbarer wird das Bedürfnifs nach dem herrschenden Gesetz. Die Chemie hat in den letzten Jahrzehnten, namentlich in dem sogenannten organischen Theil, eine so grofse Masse verschiedenartiges Material aufgenommen, dafs man das Streben vieler Chemiker, allgemeinere Gesichtspunkte aufzufinden, nicht genug anerkennen kann. Man hat vorzüglich in der neuern Zeit dies Ziel dadurch erreichen wollen, dafs man ein und dieselbe Reaction mit vielen ähnlichen Körpern anstellte, und wenn man in allen Fällen ähnliche Verwandlungen beobachtete, die erhaltenen Zersetzungsproducte zu ein und derselben Körperklasse gezählt.

Viele neue Verbindungen sind in dieser Weise entdeckt, von denen man nicht viel mehr als Farbe, Zusammensetzung, und den Weg, auf dem sie erhalten wurden, kennt. Hierher gehören die sogenannten Amide. Alle Körper, die durch Austritt von zwei Atomen Wasser aus einem neutralen Ammoniaksalz entstehen, pflegt man mit diesem Namen zu belegen, und betrachtet dieselben als Verbindungen derselben Art. Man untersucht das Gebiet der Wissenschaft nach einer Richtung, und macht sich, von dem Gefundenen ausgehend, oft zu sichere Vorstellungen über das Vorhandene in andern ähnlichen Theilen

der Chemie. Dieser Untersuchungsmethode steht eine andere, sehr oft gebrauchte, gegenüber, die mir viel sicherer zu sein scheint. Nach derselben wird aus dem grofsen chemischen Körper ein bestimmtes Glied herausgenommen, dasselbe in allen seinen Verhältnissen auf das Genaueste erforscht, und ihm dann sein zugehöriger Platz im Gebiet der Wissenschaft angewiesen. Man schreitet auf diesem Wege zwar langsamer, aber um so sicherer dem Endziel der wissenschaftlichen Forschung entgegen.

Von diesem Grundsatze ausgehend, habe ich die chemischen Eigenthümlichkeiten des von mir früher beschriebenen Xanthogenamids *) weiter erforscht. Um gröfsere Mengen desselben darstellen zu können, wurde die früher angewandte Methode in folgender Weise abgeändert : Eine alkoholische Lösung von Kali wurde nach und nach mit Schwefelkohlenstoff versetzt, bis die Flüssigkeit fast neutral geworden war. Hierauf verdünnte man dieselbe mit ihrem zweifachen Vol. Wasser, brachte sie in ein grofses cylindrisches Gefäfs und leitete einen Strom Chlorgas hindurch. Das Chlor bemächtigt sich des Kaliums im xanthogensauren Kali und bildet Chlorkalium, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, während die übrigen Elemente des xanthonsauren Kalis zu Aethyl-Bioxysulfocarbonat verbunden als ein gelbes, in verdünntem Alkohol unlösliches Oel niederfallen. $KO . AeO . 2 CS_2 + Cl = KCl + AeO . C_2 \left\{ \begin{matrix} S_4 \\ O \end{matrix} \right\}$.

Es ist wichtig, den Punkt zu kennen, wo das xanthonsaure Kali eben zersetzt ist, weil das Chlor sonst auf das Aethyl-Bioxysulfocarbonat einwirkt und Substitutionsproducte erzeugt. Um dies zu verhindern und das Ende der beabsichtigten Einwirkung genau wahrnehmen zu können, wurde etwas Jodkalium zugesetzt; so lange xanthogensaures Kali vorhanden ist, wird das Jodkalium nicht vom Chlor afficirt, sobald aber das Erstere zer-

*) Annal. der Chem. und Pharm. LXXII, 1.

setzt ist, beginnt die Flüssigkeit sich zu bräunen von ausgeschiedenem Jod. Das so gewonnene Aethyl-Bioxysulfocarbonat wird einigemal mit Wasser abgewaschen und dann in einer Mischung von 1 Theil Aether und 2 Theilen Alkohol aufgelöst und durch Ammoniak nach der früher beschriebenen Methode in Xanthogenamid verwandelt.

Einwirkung des Kupferchlorids auf Xanthogenamid.

Einer Auflösung von Xanthogenamid in Alkohol wurde nach und nach neutrales Kupferchlorid zugefügt. Die grüne Farbe des letztern verschwand augenblicklich, die Flüssigkeit wurde blutroth, dann farblos, und nahm eine stark saure Reaction an. Nachdem die Zersetzung beendet, war die Auflösung trüb von ausgeschiedenem Schwefel und grün von etwas überschüssig zugesetztem Kupferchlorid. Dieselbe wurde ruhig hingestellt, bis sich der Schwefel niedergeschlagen hatte, dann filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Zuerst setzten sich kleine, demantglänzende, rhomboëdrische Krystalle ab, welche als eine Verbindung von Xanthogenamid mit Kupferchlorür erkannt wurden, und darauf krystallisirte in langen, weifsen, prismatischen Nadeln eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_6 H_5 N \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix} \right\}$ ausgedrückt wird. Die Mutterlauge von diesen beiden Körpern enthielt nur Salzsäure und Kupferchlorid. Die Zersetzung wird daher durch die Gleichung:

$$3 . C_6 H_7 N \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\} + 4 Cu Cl = 2 (C_6 H_7 N \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix} \right\} . Cu_2 Cl) + 2 H Cl + C_6 H_5 N \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix} \right\} + S$$

dargestellt.

Der bei dieser Zersetzung erhaltene Schwefel hatte die Beschaffenheit von S_γ, wie er erhalten wird, wenn man stark geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser giefst. Nach 2 bis 3 Tagen hatte er sich in gewöhnlichen Schwefel verwandelt.

Vielleicht zeigt dieser Umstand an, dafs Schwefel in der Modification S_γ im Xanthogenamid enthalten ist.

Xanthogenamid-Kupferchlorür.

Man kann diese Verbindung auch hervorbringen, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Xanthogenamid schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschufs und dann Salzsäure zusetzt. Es entsteht fast augenblicklich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der in heifsem Alkohol aufgelöst, nach dem Filtriren und Erkalten der Flüssigkeit die verlangte Verbindung absetzt. Ein Ueberschufs des schwefelsauren Kupferoxyds ist nothwendig, weil sich Xanthogenamid und Kupferchlorür in mehreren Verhältnissen verbinden und sonst andere Körper, z. B. $2\left[C_6\,H_7\,N\left\{\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right\}\right]$, Ɇu Cl, leicht entstehn. Salzsäure und schwefelsaures Kupferoxyd zersetzen einander in Kupferchlorid und Schwefelsäure. Das Kupferchlorid wirkt auf das Xanthogenamid in der oben beschriebenen Weise.

Das Einfach Xanthogenamid-Kupferchlorür krystallisirt in glänzenden, kleinen, weifsen rhomboëdrischen Krystallen, welche sich sehr der Würfelform nähern. Es ist so gut wie unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol; dagegen wird es von warmem Spiritus ziemlich leicht aufgenommen und ertheilt demselben eine braune Farbe. Kocht man die Auflösung, so wird ein Theil des Salzes unter Ausscheidung von Schwefelkupfer zersetzt. Nach dem Erkalten der warmgesättigten alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt der gröfste Theil der Verbindung in der oben bezeichneten Form wieder aus. Salzsäurehaltige Flüssigkeiten, z. B. Wasser, welches eine Quantität dieser Säure enthält, nimmt eine grofse Menge Xd . Ɇu Cl *) auf, welche fast vollständig durch

*) Der Kürze wegen bezeichne ich Xanthogenamid mit Xd $= C_6\,H_7\,N\left\{\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}\right\}$ $= Ae\,O\,.\,C_2\,N\,H_2\left\{\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right\}$.

Wasser oder durch Neutralisation der Säure mit einer Basis wieder ausgefällt werden kann. Ein gleiches Verhalten zeigt bekanntlich reines Kupferchlorür. Salzsäure scheint dieser Verbindung eine gröfsere Beständigkeit zu ertheilen; wenigstens zersetzt sich eine saure Flüssigkeit nicht so leicht bei dem Erwärmen, als eine solche, in der keine Chlorwasserstoffsäure anwesend ist. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt Xd . Ꞓu Cl zu einer gelben Flüssigkeit, die bei wenig höherer Temperatur in Mercaptan, Cu S etc. zersetzt wird. Salpetersäure löst dasselbe auf unter Ausgabe von Schwefel und salpetriger Säure; concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit ein Gas, und es schlägt sich ein blaues, in Wasser lösliches Pulver nieder. Ammoniak färbt das Xd . Ꞓu Cl blau und löst einen kleinen Theil desselben auf; diese Lösung wird bei dem Erhitzen schwarz. Kalilauge färbt dasselbe röthlichbraun; die Farbe wird nach einigen Stunden unter schwacher Ammoniakentwicklung schwarz. Eine Auflösung dieser Verbindung giebt mit Jodkalium und Schwefelcyankalium weifse Niederschläge. Die Fällung mit Schwefelcyankalium hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Kupferrhodanürs. Schwefelwasserstoff und Xanthogenamid-Kupferchlorür geben Schwefelkupfer, Salzsäure und Xanthogenamid.

I. 0,2715 Grm. Xd . Ꞓu Cl im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,184 Grm. Kohlensäure und 0,090 Grm. Wasser.

II. 0,53 gaben 0,204 Kupferoxyd.

III. 0,3205 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,212 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

Da Xanthogenamid sowohl für sich allein, als in Verbindung mit Kupferchlorür durch Silbersalz vollkommen entschwefelt werden kann, so wurde zur Bestimmung des Chlors und Schwefels folgende Methode angewandt : Die Kupferverbindung wurde in Weingeist aufgelöst, und so lange als ein Niederschlag ent-

stand, eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak zugefügt. Der Schwefel des Xanthogenamids fällt mit dem Silber als Schwefelsilber und das Chlor als Chlorsilber sogleich nieder. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und so lange mit Salpetersäure in gelinder Wärme digerirt, bis aller Schwefel des Schwefelsilbers in Schwefelsäure umgewandelt war, hierauf zur Verdünnung der Salpetersäure eine hinreichende Quantität Wasser zugesetzt, das unlösliche Chlorsilber abfiltrirt und gewogen. Aus dem Filtrat von dem Chlorsilber fällte man die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt. Das zuerst erhaltene Filtrat von dem Schwefelsilber und Chlorsilber wurde sorgfältig auf Chlor untersucht, ohne dafs Spuren dieses Elements darin gefunden werden konnten, woraus hervorgeht, dafs kein Chlorsilber aufgelöst geblieben war.

IV. 0,193 Grm. Xd . €u Cl gaben 0,227 Grm. schwefelsauren Baryt und 0,138 Grm. Chlorsilber.

	in Procenten :	
	I. II.	III. IV.
Kohlenstoff	18,48	18,03
Wasserstoff	3,68	3,46
Sauerstoff	—	—
Schwefel	—	16,16
Stickstoff	—	—
Kupfer	30,73	—
Chlor	—	17,68.

Die Formel Xd . €u Cl verlangt :

	Aeq.		
Kohlenstoff	6	36	17,66
Wasserstoff	7	7	3,43
Sauerstoff	2	16	7,84
Schwefel	2	32	15,68
Stickstoff	1	14	6,86
Kupfer	2	63,4	31,09
Chlor	1	35,5	17,44
		203,9	100,00.

Zweifach Xanthogenamid-Kupferchlorür.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 1 Aeq. Xd . ϾuCl in Alkohol auflöst und ein wenig mehr als 1 Aeq. Xanthogenamid zusetzt, und das Ganze der freiwilligen Verdunstung überläfst.

Zu einer alkoholischen Lösung von Xanthogenamid setzt man so lange eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid in kleinen Portionen, bis ein hineinfallender Tropfen des Kupfersalzes eine schwach röthliche, langsam verschwindende Färbung hervorbringt. Nachdem der Schwefel, welcher bei dieser Zersetzung frei wird, sich abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit filtrirt und an der Luft oder über Schwefelsäure im luftleeren Raum langsam verdunstet, wo die verlangte Verbindung krystallisirt.

$$5\,Xd + 4\,CuCl = 2\,[Xd\,.\,Xd\,.\,ϾuCl] + 2\,HCl + S + C_6H_5N \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix} \right\}.$$

Dieselbe kann auch erhalten werden, wenn man 4 Aeq. $CuO\,SO_3$ und ohngefähr 5 Aeq. Xanthogenamid in Wasser auflöst und dann einen Ueberschufs von Salzsäure zusetzt.

Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher zum gröfsern Theil aus dieser Verbindung und zum kleinern Theil aus 3 Xd . ϾuCl und zuweilen etwas 4 Xd . ϾuCl besteht. Durch Auflösen in Alkohol und langsames Verdunsten erhält man zuerst 2 Xd . ϾuCl, dann 3 Xd . ϾuCl und zuletzt 4 Xd . ϾuCl krystallisirt, die man sehr leicht in dieser Weise trennen kann.

Das Zweifach Xanthogenamid-Kupferchlorür krystallisirt in weifsen, glänzenden, schiefen rhombischen Tafeln, welche bei dem Aufbewahren matt und emailartig werden, nicht in Wasser, aber leicht in heifsem Alkohol löslich sind. Es scheint dimorph zu sein. Verdunstet man nämlich eine sehr concentrirte alkoholische Lösung desselben, so erhält man es in grofsen sechsseitigen Säulen, dagegen krystallisirt es aus verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten in rhombischen Tafeln. Man kann nach

Belieben die einen oder die andern Krystalle hervorbringen. Bei dem Erwärmen schmilzt diese Verbindung zu einer gelben Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt, und ohngefähr das Ansehn wie geschmolzen gewesener Salpeter hat. In starker Hitze wird Mercaptan ausgegeben und es findet vollständige Zersetzung statt. Dieselbe ist nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich. Eine alkoholische Auflösung wird bei dem Kochen schwarz und setzt Schwefelkupfer ab. Kali bringt in derselben einen weifsen Niederschlag hervor, der sich in einem geringen Ueberschufs des Reagens auflöst. Nach einigen Stunden schlägt sich aus dieser Auflösung Schwefelkupfer nieder und nach dem Verdunsten derselben bleibt ein gelbes Oel zurück. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak verhalten sich ähnlich, nur sind die gebildeten Niederschläge schwerer auflöslich in den Reagentien. Salpetersaures Silberoxyd veranlafst eine weifse, schnell schwarz werdende Fällung, Jodkalium und Schwefelcyankalium weifse, krystallinische Niederschläge. Schwefligsaures Natron verändert Lösungen des Zweifach Xanthogenamid-Kupferchlorür nicht; Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelwasserstoff verhalten sich zu demselben wie zu Xd . Gu Cl.

0,255 Grm. 2 Xd . Gu Cl gaben 0,218 Grm. Kohlensäure und 0,104 Wasser.

In Procenten :	
Kohlenstoff	23,31
Wasserstoff	4,53.

Die Formel 2 Xd . Gu Cl verlangt :

	Aeq.		
Kohlenstoff	12	72	23,30
Wasserstoff	14	14	4,53
Sauerstoff	4	32	10,36
Stickstoff	2	28	9,06
Schwefel	4	64	20,74
Kupfer	2	63,4	20,52
Chlor	1	35,5	11,49
		308,9	100,00.

Dreifach Xanthogenamid-Kupferchlorür.

Wird erhalten, wenn man 1 Atom Xd . Ɛu Cl und 2 Atome Xd oder 1 Atom 2 Xd . Ɛu Cl und 1 Atom Xd zusammen in Alkohol löst und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überläfst. Einfach oder Zweifach Xanthogenamid-Kupferchlorür verbindet sich direct mit mehr Xanthogenamid zu der verlangten Verbindung. Am besten verfährt man in folgender Weise: Eine Auflösung von Xanthogenamid wird in 3 Theile getheilt; zwei Theile davon werden nach der oben angeführten Methode mit Kupferchlorid in 2 Xd . Ɛu Cl verwandelt und dann der letzte Theil der Xanthogenamidlösung zugefügt. Die verlangte Verbindung krystallisirt bei dem freiwilligen Verdunsten der vorher filtrirten Flüssigkeit. Oder man macht eine wässerige Lösung des Xanthogenamids stark sauer mit Salzsäure und setzt dann schwefelsaures Kupferoxyd in kleinen Portionen so lange hinzu, als eine Fällung entsteht. Dieser Niederschlag wird in Weingeist aufgelöst, filtrirt und das Filtrat langsam an der Luft verdunstet. Die zuerst sich absetzenden Krystalle sind 3 Xd . Ɛu Cl.

Dieser Körper krystallisirt in grofsen zusammengewachsenen Krystallen, deren Grundform eine schiefe rhombische Pyramide ist. Bei dem Aufbewahren werden die vorher glänzenden und durchsichtigen Krystalle matt und porcellanartig. Dieselben sind fast unlöslich in kaltem Wasser, werden aber leicht von kaltem sowohl, als warmem Weingeist aufgenommen. Die alkoholischen Lösungen können ohne Veränderung des Salzes bis zum Sieden erhitzt werden; sie zeigen gegen Reagentien folgendes Verhalten: Kali und Ammoniak bringen dieselben Reactionen, wie in 2 Xd . Ɛu Cl hervor. Kohlensaures Ammoniak erzeugt einen weifsen, im Ueberschufs desselben unlöslichen Niederschlag. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, schwefligsaures Natron und salpetersaures Silberoxyd verhalten sich zu demselben, wie zu den Lösungen der vorhergehenden Verbindung; Schwefelcyankalium und Jodkalium verändern kalte und

verdünnte Auflösungen des Dreifach Xanthogenamid-Kupferchlorür nicht, veranlassen aber sogleich in concentrirten und kochenden Flüssigkeiten weifse krystallinische Niederschläge. Zink fällt nicht in der Kälte, aber in der Siedhitze das Kupfer, bildet Zinkchlorid und macht das Xanthogenamid frei. Dreifach Xanthogenamid-Kupferchlorür schmilzt bei dem Erwärmen, und wird in höherer Temperatur in Mercaptan, Schwefelkupfer und andere nicht näher untersuchte Körper zersetzt.

I. 0,289 Grm. 3 Xd . Gu Cl mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,276 Grm. Kohlensäure und 0,133 Grm. Wasser.

0,747 Grm. gaben 0,148 Grm. Kupferoxyd.

0,373 Grm. gaben 0,128 Grm. Chlorsilber.

II. 0,140 von anderer Darstellung gaben 0,136 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

	In 100 Theilen :	
	I.	II.
Kohlenstoff	26,04	26,49
Wasserstoff	5,11	4,92
Sauerstoff	—	—
Schwefel	—	—
Stickstoff	—	—
Kupfer	15,81	—
Chlor	8,48	—

Die Formel 3 Xd . Gu Cl verlangt :

	Aeq.		
Kohlenstoff	18	108	26,09
Wasserstoff	21	21	5,05
Sauerstoff	6	48	11,59
Schwefel	6	96	23,18
Stickstoff	3	42	10,10
Kupfer	2	63,4	15,42
Chlor	1	35,5	8,57
		413,9	100,00.

Vierfach Xanthogenamid-Kupferchlorür.

Ein Aeq. Xd . Cu Cl und drei bis vier Aeq. Xanthogenamid werden zusammen in Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Krystallisirt in grofsen, wasserklaren, rhombischen Krystallen, welche eine sehr zusammengesetzte Form haben; dieselben wachsen nicht zusammen und efflorescíren nicht, sondern sammeln sich einzeln auf dem Boden der Abdampfgefäfse. Diese Verbindung ist etwas in Wasser und viel leichter in Alkohol löslich, als die vorher beschriebenen Körper; in ihrem Verhalten gegen Reagentien stimmt sie dagegen vollkommen mit Dreifach Xanthogenamid-Kupferchlorür überein.

I. 0,292 Grm. gaben 0,297 Kohlensäure und 0,143 Wasser. 0,457 gaben 0,078 Kupferoxyd.

II. 0,270 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,272 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten berechnet sich für 100 Theile :

	Aeq.			I.	II.
Kohlenstoff	24	144	27,75	27,74	27,47
Wasserstoff	28	28	5,39	5,44	5,30
Sauerstoff	8	64	12,34	—	—
Schwefel	8	128	24,68	—	—
Stickstoff	4	56	10,78	—	—
Kupfer	2	63,4	12,22	13,62	—
Chlor	1	35,5	6,84	—	—
		518,9	100,00.		

Die Verbindungen zwischen Xanthogenamid und Kupferchlorür sind um so leichter schmelzbar und um so löslicher in Alkohol, je mehr Xanthogenamid dieselben enthalten. Einfach Xanthogenamid-Kupferchlorür ist fast unlöslich in kaltem Weingeist, während 4 Xd . Cu Cl sehr leicht davon aufgenommen wird. Die Kraft, mit der das Amid und das Kupferchlorür zusammengehalten werden, ist am stärksten bei Xd . Cu Cl und

am schwächsten bei 4 Xd . Ɵu Cl, wie sich aus den folgenden Thatsachen ergiebt. Löst man eine der beschriebenen Verbindungen in wenig Alkohol und läfst die Flüssigkeit verdunsten, dann erhält man das angewandte Salz unverändert wieder. Nimmt man hingegen viel mehr Alkohol, als zur Auflösung der Verbindungen nöthig ist, so werden dieselben zersetzt in Xanthogenamid und Kupferchlorürverbindungen, welche ärmer an Xanthogenamid sind. Z. B. man habe 3 Xd . Ɵu Cl in viel Alkohol gelöst, bei dem Verdampfen krystallisirt 2 Xd . Ɵu Cl. Nachdem sich aber ein Theil des letztern abgesetzt hat und eine *gewisse Menge Alkohol* verdampft ist, bemächtigt sich das noch in der Flüssigkeit zurückgebliebene Kupfersalz wieder des Xanthogenamids, und es krystallisiren nun Verbindungen, welche ebensoviel und mehr Xanthogenamid enthalten, als die ursprünglich angewandte Substanz. Man bekommt dann 3 Xd . Ɵu Cl und nach diesem, wenn die Mutterlauge weiter verdampft wird, 4 Xd . Ɵu Cl. Es wird durch viel Alkohol ein Theil Dreifach Xanthogenamid-Kupferchlorür nach folgender Gleichung zersetzt:

2 (3 Xd . Ɵu Cl) = 2 Xd . Ɵu Cl + 4 Xd . Ɵu Cl.

Aehnliche Zersetzungen erleiden 2 Xd . Ɵu Cl und 4 Xd . Ɵu Cl, während Einfach Xanthogenamid-Kupferchlorür nicht von Alkohol verändert wird.

Ammoniak verbindet sich mit Salzen oft in mehreren, in der Regel aber sehr einfachen Atomenverhältnissen, zu neuen Körpern. Einige derselben verlieren diesen Ammoniakgehalt ganz oder theilweise, wenn man sie an die freie Luft oder in viel Wasser legt. Antimon-, Wismuth- und Quecksilbersalze werden durch Wasser in saure und basische Verbindungen getheilt. In allen diesen Fällen ist es die Anziehungskraft des Wassers zu den Bestandtheilen der Körper, welche durch die grofse Masse des wirkenden Wassers so intensiv wird, dafs sie die chemische Verwandtschaft überwindet und Zersetzung hervorbringt. Dieselbe Anziehungskraft ist es, welche Wasser

fähig macht einen festen Körper aufzulösen, und deren Auftreten als eine der chemischen Affinität entgegenwirkende Kraft Herr Graham in seinen vortrefflichen Arbeiten über Diffusion in so schöner Weise beobachtet hat. Die Verbindungen zwischen Xanthogenamid und Kupferchlorür werden durch ein Uebermafs von Alkohol, wie Wismuthsalze durch eine grofse Menge Wasser zersetzt. In beiden Fällen wirkt dieselbe Ursache.

Einfach, Zweifach und Dreifach Xanthogenamid-Kupferchlorür werden von kaltem Wasser nicht verändert; erhitzt man dieselben aber mit Wasser, so schmelzen sie unter dem Kochpunkt desselben und es löst sich eine kleine Menge auf, welche bei dem Erkalten der Flüssigkeit wieder auskrystallisirt.

Die beschriebenen vier Körper können in grofsen Krystallen erhalten werden, welche sich ohne Veränderung umkrystallisiren lassen. Aber einige Wochen nach ihrer Darstellung werden dieselben matt und porcellanartig und bald darauf schwarz von gebildetem Schwefelkupfer. Es ist dann eine vollkommene Zersetzung ohne äufsere Veranlassung eingetreten. Dieser Umstand findet statt, gleichgültig, ob man die Substanz vollkommen trocken in luftdicht verschlossenen Gefäfsen oder in Papier gewickelt, bei Luftzutritt, im Dunkeln oder im Lichte aufbewahrt. Ich habe im Gegentheil oft beobachtet, dafs die Zersetzung bei Abschlufs der Luft schneller eintritt und beendigt ist, als bei ungehindertem Zutritt derselben. Je reichhaltiger die Substanzen an Xanthogenamid sind, um so länger dauert es, bis diese Selbstzersetzung beginnt. Wenn man Xd . Ɠu Cl und 2 Xd . Ɠu Cl mit Alkohol kocht, so findet unter Abscheidung von Schwefelkupfer eine ähnliche Verwandlung statt. Der gröfste Theil des Xanthogenamids wird unverändert wieder erhalten, während ein kleiner Theil desselben durch das Chlor des Kupferchlorürs in nicht bekannte Zersetzungsproducte umgewandelt wird. 3 Xd . Ɠu Cl und 4 Xd . Ɠu Cl können ohne Veränderung mit Weingeist gekocht werden.

Man kann das Xanthogenamid auch mit Kupferjodür in verschiedenen Verhältnissen vereinigen; schreibt man für Chlor Jod, so erhält man :

Xd . Ȼu J
2 Xd . Ȼu J
3 Xd . Ȼu J
4 Xd . Ȼu J.

Ich habe nur eine dieser Verbindungen genauer untersucht.

Zweifach Xanthogenamid-Kupferjodür.

Dreifach Xanthogenamid-Kupferchlorür wurde in heifsem Alkohol aufgelöst, mit einer warmen Jodkaliumflüssigkeit gemischt und von dem entstandenen geringen Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat setzte nach mehreren Stunden eine Menge concentrisch gruppirter Nadeln ab, welche nach der Formel 2 Xd . Ȼu J zusammengesetzt waren. Die Mutterlauge von denselben gab bei weiterem Verdunsten grofse, blätterige Krystalle von 3 Xd . Ȼu J und endlich Xanthogenamid und Chlorkalium.

3 Xd . Ȼu Cl + K J = 3 Xd . Ȼu J + K Cl und 3 Xd . Ȼu J = 2 Xd . Ȼu J + Xd.

Zweifach Xanthogenamid-Kupferjodür krystallisirt in breiten, weifsen Nadeln, die nicht von Wasser, aber in beträchtlicher Menge von kaltem Alkohol aufgenommen werden. Erhitzt man die klare alkoholische Flüssigkeit bis zum Sieden, so trübt sich dieselbe und es scheidet sich ein reichlicher Absatz von Kupferjodür ab, während in dem Weingeist Xanthogenamid aufgelöst bleibt, welches nach dem Filtriren und Verdampfen des Filtrats in Krystallen wieder erhalten werden kann. Läfst man das Kupferjodür mit der Xanthogenamidlösung erkalten und einige Zeit in Berührung, dann vereinigen sich beide und man erhält die ursprüngliche Verbindung 2 Xd . Ȼu J wieder. In kochendem Wasser schmilzt diese Substanz nicht und wird nicht gelöst, wie die correspondirende Chlorverbindung, sondern theil-

weise zersetzt. Auf einem Platinblech erhitzt, wird dieselbe flüssig und erstarrt bei dem Erkalten krystallinisch. In stärkerer Hitze wird unter Schwärzung Mercaptan ausgegeben. Bei dem Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Gefäfsen wird das 2 Xd . Ɇu J grün und entwickelt Ae S H S. Salpetersäure zersetzt dasselbe mit Heftigkeit und macht Jod frei. Salzsäure bildet damit 2 Xd . Ɇu Cl und Jodwasserstoff. Kali, Ammoniak und Schwefelcyankalium bringen ähnliche Reactionen mit dieser Substanz hervor, wie mit der entsprechenden Chlorverbindung.

0,456 Zweifach Xanthogenamid-Kupferjodür gaben 0,271 Grm. Jodsilber.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet nach der Formel 2 Xd . Ɇu J
Jod	32,11	31,73.

Xanthogenamid-Kupferrhodanür.

In einer alkoholischen Lösung von Xd . Ɇu Cl entsteht auf Zusatz von Schwefelcyankalium sogleich ein weifser, pulveriger Niederschlag von Kupferrhodanür. Zweifach Xanthogenamid-Kupferchlorür und Schwefelcyankalium gaben in derselben Weise einen krystallinischen Niederschlag, der zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Eine Quantität dieses Körpers, in einer Glasröhre bis ohngefähr 200° erhitzt, entwickelte, ohne zu schmelzen und sich sonst bemerkbar zu ändern, eine kleine Menge Mercaptan. In der Glühhitze wurde derselbe schwarz. Schwefelwasserstoff zersetzte ihn in Schwefelkupfer, Rhodanwasserstoff und etwas Xanthogenamid. Eine Analyse lieferte folgende Zahlen : 0,218, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,093 Kohlensäure und 0,015 Wasser; und 0,134 gaben 0,081 Kupferoxyd.

	Aeq.		In Procenten berechnet	gefunden
Kohlenstoff	26	156	11,82	11,63
Wasserstoff	7	7	0,53	0,76
Sauerstoff	2	16	—	—
Schwefel	22	352	—	—
Stickstoff	11	154	—	—
Kupfer	20	634	48,07	48,26
		1319.		

Die eben angeführten Reactionen und diese Zahlen sprechen für eine Verbindung von 1 At. Xanthogenamid mit 10 At. Kupferrhodanür :

Xd . 10 Ꞓu Rh *).

Die Mutterlauge von diesem Körper enthält Kupferrhodanür und den gröfsten Theil des Xanthogenamids. Läfst man den Niederschlag Xd . 10 Ꞓu Rh, anstatt denselben sogleich abzufiltriren, mehrere Tage mit dieser Mutterlauge in Berührung, so nimmt er noch mehr Xanthogenamid auf und bildet Verbindungen, deren Zusammensetzung von der Zeitdauer und der Verdünnung der Flüssigkeit abhängig ist. — Schwefelcyankalium giebt in verdünnten und kalten alkoholischen Lösungen von 3 Xd . Ꞓu Cl keinen Niederschlag. Wendet man aber concentrirte und warme Flüssigkeiten an, so wird augenblicklich in kleinen, weifsen Tafeln ein Körper von der Zusammmensetzung : 2 Xd . 3 Ꞓu Rh gefällt, während in der Mutterlauge der gröfste Theil des Xanthogenamids mit etwas Ꞓu Rh zurückbleibt.

0,372 Grm. 2 Xd . 3 Ꞓu Rh gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,081 Grm. Wasser.

0,380 Grm. derselben Substanz gaben 0,163 Grm. Kupferoxyd.

*) Rh = $C_2 N S_2$.

			In Procenten	gef.
Kohlenstoff	16	108	18,80	18,91
Wasserstoff	14	14	2,43	2,41
Sauerstoff	4	32	—	—
Schwefel	10	160	—	—
Stickstoff	5	70	—	—
Kupfer	6	190,2	33,12	34,24
		574,2.		

Diese Substanz schmilzt auf dem Platinblech bei gelindem Erwärmen unter Ausgabe von Mercaptan, und ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Läfst man dieselbe mehrere Tage in ihrer Mutterlauge liegen, so vergröfsern sich die Krystalle und werden etwas gelblich; dieselben haben Xanthogenamid aufgenommen und sind in Xd . Ꞓu Rh verwandelt.

0,135 Grm. Xd . Ꞓu Rh gaben 0,110 Grm. Kohlensäure und 0,042 Grm. Wasser.

0,257 gaben 0,087 Kupferoxyd.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile :

				Gef.
Kohlenstoff	8	48	21,20	22,22
Wasserstoff	7	7	3,09	3,45
Sauerstoff	2	16	—	—
Schwefel	4	64	—	—
Stickstoff	2	28	—	—
Kupfer	2	63,4	28,00	27,02
		226,4.		

Der Kupfergehalt ist kleiner und der Kohlen- und Wasserstoffgehalt gröfser gefunden als die Rechnung verlangt, welches seinen Grund darin hat, dafs die Verbindung Xd, Ꞓu Rh mit einer kleinen Quantität einer anderen verunreinigt war, welche auf 1 Aeq. Kupferrhodanür mehr als 1 Aeq. Xanthogenamid enthielt. Einfach Xanthogenamid-Kupferrhodanür zeigt folgende Eigenschaften : Unlöslich und unschmelzbar in heifsem Wasser und

Alkohol. Eine weingeistige Xanthogenamidlösung nimmt es leicht auf und giebt bei dem Abdampfen Krystalle, welche reicher an Xanthogenamid sind als Xd, Gu Rh. Starke Salpetersäure bringt mit dem letztern ähnliche Reactionen wie mit andern Rhodanverbindungen hervor. Salzsäure macht Rhodanwasserstoff frei und erzeugt Xanthogenamid-Kupferchlorür. Alkoholische Kalilösung nimmt diese Substanz mit rother Farbe auf; die Flüssigkeit entfärbt sich allmälig an der Luft und setzt einen braunen kupferhaltigen Niederschlag ab, während neben andern Zersetzungsproducten Schwefelcyankalium aufgelöst bleibt. Bei dem Erwärmen in einer Glasröhre schmilzt dieselbe leicht und wird durch Schwefelwasserstoff in Xanthogenamid, Schwefelkupfer und Rhodanwasserstoff zerlegt. Alle Verbindungen von Xanthogenamid mit Kupferrhodanür werden bei dem Aufbewahren grün und zersetzen sich in nicht näher untersuchte Körper.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Xanthogenamid.

Strecker *) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die von Piria zur Verwandlung des Asparagins in Aepfelsäure angewandte Reaction in vielen Fällen benutzt werden kann, um stickstoffhaltige Substanzen, die sich nicht mit Säuren und Alkalien verändern lassen, in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie Oxamid und verwandte Verbindungen durch die zuletzt genannten Reagentien verwandelt werden. Wenn man annimmt, dafs Sauerstoff und Schwefel im Xanthogenamid dieselben Functionen haben und gegenseitig einander vertreten können, dann ist das Xanthogenamid als ein dem Urethan, Alanin und Lactamid entsprechender Körper zu betrachten :

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII, 55.

$$C_6\ H_7\ N \begin{Bmatrix} O_2 \\ S_2 \end{Bmatrix} = \text{Xanthogenamid}$$

$$C_6\ H_7\ N \begin{Bmatrix} O_2 \\ O_2 \end{Bmatrix} = \text{Alanin, Urethan etc.}$$

Alanin wird durch salpetrige Säure in Milchsäure verwandelt. Diese Reaction ist interessant genug, um auf andere entsprechende Verbindungen angewandt zu werden. Zu diesem Zweck wurde Xanthogenamid in Wasser vertheilt, und durch das Gemisch ein Strom salpetriger Säure geleitet, bis die Einwirkung vollendet schien. Im Anfang der Operation schmilzt das Xanthogenamid zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die später gelb und schwerflüssiger wird und zuletzt eine Menge kleiner Krystalle aussondert. Hierbei entwickelt sich ein farbloses Gas und das Wasser wird von salpetriger Säure blau gefärbt. Nachdem die Zersetzung beendet schien, wurde das ganz mit Krystallen geschwängerte Oel mit Wasser gewaschen und darauf mit Alkohol digerirt. Die Krystalle lösten sich leicht, während ein gelber ölartiger Körper ungelöst zurückblieb. Nach dem Verdampfen des Weingeists krystallisirte in der Form des Harnstoffs eine neue Verbindung, für die ich den Namen oxysulfocyansaures Aethyloxyd vorschlage. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe mehremal umkrystallisirt. — Der gelbe, in Weingeist unlösliche Rückstand ergab sich bei einer näheren Untersuchung fast als reiner Schwefel. Entweder die Anwesenheit fremder Substanzen oder andere Umstände, z. B. die Art wie er ausgeschieden wurde, verhinderten die Erstarrung dieses Elements. Nach 3 bis 4 Monaten wurde die ganze Masse fest und nahm die Form des gewöhnlichen Schwefels an. Nach Bunsen erhält sich Schwefel, der bei Anwesenheit von Wasser in hermetrisch verschlossenen Glasröhren geschmolzen ist, bei dem Abkühlen bis zu 30° flüssig. Das oxysulfocyansaure Aethyloxyd ist derselbe Körper, dessen ich oben bei der Einwirkung

des Kupferchlorids auf Xanthogenamid erwähnt habe; seine Bildung ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$C_6 H_7 N S_2 O_2 + NO_5 = \underbrace{C_6 H_5 N O_2 S}_{\text{Oxysulfocyans. Aethyloxyd.}} + 2 HO + S + NO$$

Chlorgas bringt diese Zersetzung nicht hervor.

Das oxysulfocyansaure Aethyloxyd krystallisirt aus concentrirten alkoholischen Lösungen in dünnen, weifsen, prismatischen Säulen, und aus verdünnten Flüssigkeiten in dendritenartig aneinander gereihten Nadeln. Wässerige wie weingeistige Lösungen geben bei dem Abdampfen in niederen Temperaturen die ganze Quantität des in ihnen enthaltenen oxysulfocyansauren Aethyloxyds unverändert wieder; kocht man dieselben, so verflüchtigt sich mit den Wasser- und Alkoholdämpfen der gröfste Theil der Verbindung, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Nimmt man diese Operation in einer Retorte vor, dann bekleidet sich der ganze Hals derselben mit langen prismatischen Nadeln. Diese Verbindung schmilzt unter 100° und erstarrt bei dem Erkalten strahlig krystallinisch wie Salpeter; in höheren Temperaturen wird dieselbe theilweise unzersetzt verflüchtigt, theilweise in neue Verbindungen verwandelt, unter denen Schwefelverbindungen des Aethyls durch ihren characteristischen Geruch erkennbar sind. Die Lösungen reagiren neutral, und werden nicht durch salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht zerstört diese Substanz unter Ausgabe von salpetriger Säure; Schwefelsäure schwärzt sich damit unter Entwickelung von schwefliger Säure, und Salzsäure löst dieselbe leicht auf und erzeugt nicht untersuchte Verwandlungsproducte. — Eine Quantität oxysulfocyansaures Aethyloxyd wurde mit Barytwasser in einem so vorgerichteten Apparat mehrere Stunden gekocht, dafs alle bei ungefähr 6° condensirbaren Körper wieder zu der zersetzenden Flüssigkeit zurückfliefsen mufsten. Es entwickelte

sich ein starker ammoniakalischer Geruch (Aethylamin ?) im Anfang der Einwirkung, der gegen das Ende derselben fast ganz verschwand. Nach beendeter Zersetzung wurde der trübe und gelbgefärbte Inhalt der Retorte filtrirt und der Rückstand im Filter wohl gewaschen. Einige Reactionen und eine Analyse ergaben dafür die Eigenschaften und die Zusammensetzung des kohlensauren Baryts. Durch das Filtrat wurde ein Strom Kohlensäure geleitet, so lange als ein Niederschlag von Schwefel und kohlensaurem Baryt entstand und Schwefelwasserstoffgas entwickelt wurde. Nach mehrstündigem Erwärmen filtrirte man diese Mischung und verdunstete das Filtrat bis zum Krystallisationspunkt im Wasserbad. Die erhaltenen Krystalle waren reine unterschwefligsaure Baryterde. Durch eine besondere Reaction überzeugte ich mich, dafs bei dieser Zersetzung kein Schwefelcyanbarium gebildet wird.

$$2\,BaO + C_6\,H_5\,N \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ S \end{matrix} \right\} + 4\,HO = NH_3 + S + C_4H_5O\,HO + 2\,BaO\,CO_2.$$

Der ausgeschiedene Schwefel wird von dem überschüssigen Barytwasser zu Schwefelbarium und unterschwefligsaurer Baryterde aufgelöst.

I. 0,300 Grm. oxysulfocyansaures Aethyloxyd, aus Xanthogenamid und Kupferchlorid dargestellt, gaben 0,446 Grm. Kohlensäure und 0,153 Grm. Wasser.

II. 0,216 Grm. gaben 0,321 Grm. Kohlensäure und 0,120 Grm. Wasser.

III. 0,167 mit chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,244 schwefelsauren Baryt.

IV. 0,279 mit Natronkalk geglüht gaben 0,718 Platinsalmiak.

V. 0,2278, aus Xanthogenamid und salpetriger Säure dargestellt, gaben 0,3436 Kohlensäure und 0,1159 Wasser.

VI. 0,2664 derselben Substanz gaben 0,4017 Kohlensäure und 0,1391 Wasser.

Aus diesen Daten ergiebt sich für 100 Theile :

	I.	II. III. IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	40,54	40,53	41,13	41,12
Wasserstoff	5,66	6,17	5,65	5,80
Sauerstoff	—	—	—	—
Schwefel	—	20,08	—	—
Stickstoff	—	16,17	—	—

Die Formel AeO C_2 N $\left\{ \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \right\}$ verlangt :

	Aeq.		
Kohlenstoff	6	36	41,37
Wasserstoff	5	5	5,74
Sauerstoff	2	16	18,40
Schwefel	1	16	18,40
Stickstoff	1	14	16,09
		87	100,00.

Da das oxysulfocyansaure Aethyloxyd aus einem Körper entsteht, welcher bei andern Verwandlungen Glieder der Aethyl- und Cyanreihe liefert, vorzüglich aber weil es sich bei dem Kochen mit Barytwasser, wie eine Verbindung der Cyansäure, in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohol, oder vielleicht Kohlensäure und Aethylamin, unter Abscheidung von Schwefel zerlegt, so habe ich, gestützt auf obige Analysen, die Formel AeO C_2 N $\left\{ \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} \right\}$ als den wahrscheinlichsten Ausdruck für seine Constitution angenommen.

Ich habe verschiedene Versuche angestellt, das Xanthogenamid mit andern Metallsalzen zu verbinden. Zink zersetzt in der Siedhitze 3 Xd . Ɇu Cl unter Fällung des Kupfers und Bildung von Zinkchlorid, ohne dafs das letztere in Verbindung mit dem Xanthogenamid bleibt. Ebenso wenig konnte eine Vereinigung zwischen Eisenchlorür, Chlorbarium, Chlorkalium etc. und Xanthogenamid bewirkt werden. Quecksilberchlorid dagegen liefert bei gewissen Vorsichtsmafsregeln Verbindungen, welche wahrscheinlich eine ähnliche Zusammensetzung wie die oben beschriebenen Kupferverbindungen haben.

Man sieht, dafs es vorzüglich die Metalle sind, deren Chlorüre sich mit Amid vereinigen, welche wir hier in Verbindung mit Xanthogenamid wiederfinden. In der That zeigen die entsprechenden Formeln eine grofse Aehnlichkeit :

$NH_2 . PtCl + NH_4Cl$ Salz von Gros's Basis

$2 Xd . PtCl + PtCl_2$ Xanthogenamid-Platinchlorür-Chlorid.

Oder

$NH_2 . Hg Hg Cl$

$Xd . Cu Cu Cl.$

Diefs scheint anzudeuten, dafs die Fähigkeit des Xanthogenamids, sich mit Chlorüren des Platins, Kupfers und Quecksilbers zu vereinigen, der in demselben vorkommenden Gruppe Amid zugeschrieben werden mufs. Bevor ich schliefse, will ich noch kurz die Gründe wiederholen, welche mich zur Annahme der in dieser Abhandlung gebrauchten Formeln veranlafst haben. Für die xanthogensauren Verbindungen glaube ich die Formel $MO, AeO . 2 CS_2$ annehmen zu müssen, weil Xanthogensäure bei dem Erwärmen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt, und xanthogensaures Kali aus Alkohol, Kali und Schwefelkohlenstoff zusammengesetzt werden kann.

Die dem xanthogensauren Kali correspondirende Verbindung, welche ich kohlensaures Aethylkaliumsulfuret genannt habe, scheint am richtigsten durch den Ausdruck $KO, AeO . 2 C \begin{Bmatrix} O \\ S \end{Bmatrix}$ dargestellt zu werden. $HO, AeO . 2 C \begin{Bmatrix} O \\ S \end{Bmatrix}$ zerfällt im Abscheidungsmoment in Alkohol, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Nach der andern Formel :

$$2 [HO . AeO . 2 CO_2] + HS . AeS . 2 CS_2$$

sollte unter den Zersetzungsproducten Schwefelkohlenstoff oder Verbindungen desselben angetroffen werden.

Die aus diesen beiden Salzreihen mit Chlor oder Jod erhaltenen Oxydationsproducte sind :

$$AeO, C_2 \begin{Bmatrix} S_4 \\ O \end{Bmatrix} \text{ und}$$

$$AeO, C_2 \begin{Bmatrix} S_2 \\ O_3 \end{Bmatrix}$$

weil in ihren Zersetzungsproducten nur Verbindungen der Radicale Ae und C zum Vorschein kommen.

Xanthogenamid zerfällt bei dem Behandeln mit Alkalien in Schwefelcyanwasserstoff und Alkohol, und bei dem Erhitzen in Mercaptan und Cyanursäure :

$$\text{Xanthogenamid} \begin{cases} C_6H_7NO_2S_2 = HO.C_4H_5O + H.C_2NS_2 \\ C_6H_7NO_2S_2 = HS.C_4H_5S + H.C_2NO_2 = \tfrac{1}{3}\text{ Cyanurs.,} \end{cases}$$

wie man es von einem carbaminsauren Aether erwarten mufs, in dem ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Ganz dieselbe Erscheinung hat man bei den reinen sulfocarbaminsauren Salzen. Dieselben zersetzen sich nämlich bei dem Erhitzen oder Behandeln mit Alkalien in Schwefelmetall, Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff.

$$\begin{matrix}\text{Sulfocarbamins.} \\ \text{Bleisulfuret}\end{matrix} \Big\{ Pb\,S\,.\,C_2\,N\,H_2\,S_3 = H\,S,\ Pb\,S + H\,.\,C_2\,N\,S_2$$

$$\begin{matrix}\text{Xanthogenamid} \\ \text{bei dem Kochen} \\ \text{mit Alkalien}\end{matrix} \Bigg\} C_6\,H_7\,N\,O_2\,S_2 = HO,\ AeO + H\,.\,C_2\,N\,S_2.$$

Schreibt man in der letzten Gleichung Blei für Aethyl und Schwefel für Sauerstoff, dann wird dieselbe mit der ersten identisch. Das Xanthogenamid entsteht aus einer Aetherart, in der man Schwefelkohlenstoff als präexistirend annehmen mufs, und Ammoniak, die sulfocarbaminsauren Salze aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Daher erscheint mir die Formel

$$AeO, C_2\,N\,H_2 \begin{Bmatrix} O \\ S_2 \end{Bmatrix}$$

der rationelle Ausdruck für die Zusammensetzung des Xanthogenamids zu seyn.

Von der Formel des Xanthogenamids ist die Formel des oxysulfocyansauren Aethyloxyds abgeleitet. Ein Beweis, dafs

dieselbe nicht verdreifacht werden mufs, liegt in dem Verhalten dieser Aetherart zu kaustischem Baryt. Wenn die Formel derselben

$$2 \, AeO, C_2 N O_2 + AeS, C_2 N S_2$$

wäre, so müfste unter ihren Zersetzungsproducten nach dem Kochen mit Barytwasser, Schwefelcyanwasserstoff gefunden werden, gebildet aus dem Glied AeS, C_2 N S_2; nach Völckel giebt nämlich Ueberschwefelcyanwasserstoff nach dem Kochen mit einem Alkali, dann Ansäuren mit Salzsäure und Erwärmen, Schwefelcyanwasserstoffsäure. Es wird aber im Sinne der angenommenen Formel nur Schwefelbarium und unterschwefligsaurer Baryt gebildet.

Viel räthselhafter, als die chemischen Erscheinungen, welche durch den Contact eines Körpers mit andern Verbindungen hervorgebracht werden, ohne dafs der erstere selbst Antheil an den Verwandlungen nimmt (z. B. Hefe und Zucker), scheinen die damit sehr nahe verwandten Metamorphosen zu seyn, welche Körper einige Zeit nach ihrer Darstellung ohne alle äufsere Veranlassung erleiden.

Wasserstoffsuperoxyd verwandelt sich bei dem Aufbewahren in Sauerstoff und Wasser; Wasserstoffsupersulfuret in Schwefel und Schwefelwasserstoff; flüssiger Phosphorwasserstoff in festen und gasförmigen. Krystalle von wasserfreier Salpetersäure, in einer Röhre eingeschlossen, zersetzen sich nach Dumas nach einiger Zeit mit grofser Explosion. Aetherschwefelsaure Salze zerfallen nach Marchand in nicht näher untersuchte Körper; kohlensaures Aethylkaliumsulfuret im Dunkeln sowohl als im Licht nach mehreren Monaten in kohlensaures Kali, Schwefelkalium etc. Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Kupferverbindungen, in hermetisch verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, zersetzen sich nach einigen Wochen von selbst.

Zu dieser Klasse von Erscheinungen gehört auch der Uebergang in eine andere isomerische Modification, z. B. der Cyansäure in Cyamelid, des Chlorals in unlösliches Chloral. Die Ursache dieser Selbstzersetzungen liegt in dem Verhältnifs der Intensität der chemischen Vereinigungskraft zu dem Widerstand, welcher den Wirkungen derselben entgegengesetzt wird, wie sich aus den folgenden Betrachtungen ergiebt.

Es wird gewöhnlich angenommen, dafs chemische Verwandtschaft oder Vereinigungskraft nur zwischen solchen Körpern existirt, welche bei ihrer Berührung eine Verbindung wirklich eingehen, und dafs sie bei andern, welche ohne Veränderung zusammengebracht werden können, sehr schwach, aber durch andere Umstände erregbar ist. Man hat diese Kraft in der Regel nur beachtet, wenn durch ihren Einflufs eine chemische Verbindung erzeugt wurde. Alle Erfahrungen scheinen aber dafür zu sprechen, dafs, sobald chemisch verschiedene Materien in Berührung kommen, die chemische Affinität immer in Wirksamkeit tritt; ob eine Stoffverwandlung dadurch hervorgebracht wird, hängt von zwei Umständen ab: 1) von der Intensität dieser Kraft, und 2) von dem Widerstand, welcher ihren Wirkungen entgegengesetzt wird. Wie die allgemeine Gravitation in dem Weltenraum herscht und auch da wirkt, wo man ihren Einflufs nicht unmittelbar sieht, so waltet die chemische Verwandtschaft in den Räumen, welche die Atome der Materie trennen. Der Mond fällt nicht zur Erde, und doch wirkt die Schwerkraft auf ihn und hält denselben in seiner Bahn; dieselbe Kraft zerbricht einen Holzstab, während sie die Theile einer Eisenstange nur um ein unendlich Kleines, um keine wahrnehmbare Gröfse verrücken kann. Wenn Chlorwasser Eisen auflöst und in Eisenchlorid verwandelt, so mufs die Verwandtschaft zwischen Eisen und Chlor den Widerstand überwinden, welcher aus der Cohäsion des Eisens entspringt.

Von welcher Art nun auch die Hindernisse seyn mögen,

welche sich der Vereinigung zweier Körper entgegensetzen, soviel ist klar, dafs solche Hindernisse vorhanden und dafs sie bei denselben Substanzen abhängig von Temperatur und andern Umständen und daher eine veränderliche Gröfse sind. Man kann ihre Summe den „Vereinigungswiderstand" nennen. Eine chemische Verbindung wird gebildet, wenn die Vereinigungskraft zwischen zwei Körpern gröfser als der Vereinigungswiderstand ist, und wenn der letztere stärker ist als die Affinität, so wird das umgekehrte Resultat erzielt. Je mehr die chemische Vereinigungskraft den Vereinigungswiderstand überwiegt, in um so kürzerer Zeit wird zwischen den betreffenden Körpern eine Verbindung zu Stande kommen. Wenn aber die Affinität zweier Substanzen nur wenig gröfser als die ihr widerstrebenden Kräfte ist, dann wird eine längere, sehr oft mefsbare Zeit nöthig seyn, um eine chemische Vereinigung derselben zu veranlassen. Salpetersaures Silberoxyd und Chlorkalium zersetzen einander in einem Augenblick, während die Chlorverbindung des Aethyls zu einer ähnlichen Zersetzung mehrere Tage braucht. Eine intensivere Kraft bringt in einer kleinen Zeit eine grofse Wirkung hervor, die eine schwächere Kraft in derselben Zeit nicht zu leisten vermag. Läfst man aber die schwächere Kraft eine sehr lange Zeit wirken, so kann man dieselben, ja stärkere Effecte als mit der gröfseren Kraft hervorbringen. Diefs erklärt die mit Selbstzersetzung bezeichnete Erscheinung. Kommen zwei zusammengesetzte Körper A und B in Berührung, dann sind zwei bis jetzt beobachtete Erscheinungen möglich. Entweder beide vereinigen sich zu einem dritten neuen Dinge, indem sie selbst verschwinden; oder sie zersetzen einander gegenseitig zu neuen Körpern, indem A und B total zerstört werden; z. B. Schwefelsäure verbindet sich mit Bleioxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd, indem man die Schwefelsäure sowohl als das Bleioxyd als präexistirend annehmen mufs.

Bleioxyd und Schwefelwasserstoff vereinigen sich nicht, sondern sie zersetzen einander zu Schwefelblei und Wasser. Verbindung und Zersetzung, diese beiden Grunderscheinungen der Chemie, vereinigen sich zuweilen und prägen der Materie interessante Eigenschaften auf. Nehmen wir an, dafs die Kräfte, welche die bekannte Verwandlung von Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff herbeiführen, sehr schwach wären, so dafs bei der innigsten Berührung eine Woche nöthig wäre, diese Zersetzung zu bewerkstelligen. Nehmen wir weiter an, dafs zwischen Bleioxyd und Schwefelwasserstoff eine chemische Anziehung existire, so können sich die Atome derselben für eine Woche lang an einander legen, oder eine chemische Verbindung bilden, welche nach dieser Zeit in Schwefelblei und Wasser zerfällt *). Die chemische Vereinigungskraft wird als continuirlich wirkend angesehen. In der Verbindung PbO . HS herrscht kein Gleichgewichtszustand. Die die Elemente verbindenden Kräfte streben sich so auszugleichen, dafs PbS und HO entsteht; da aber das Bestreben ein sehr geringes ist, so braucht es eine lange Zeit zu seiner Befriedigung. Ein feiner Metalldraht, an dem ein schweres Gewicht aufgehängt ist, trägt dasselbe vielleicht für Stunden und Tage, dann reifst er auf einmal entzwei. Die Zugkraft ist der die Drahttheilchen vereinigenden Cohäsionskraft nur wenig überlegen; da sie aber Tag und Nacht wirkt, so wird endlich die letztere überwunden.

Xanthogenamid wird in wenig Augenblicken vom Quecksilberoxyd, aber erst nach mehreren Stunden vom Kupferoxydul zersetzt. Diefs ist der Grund, dafs eine Verbindung von Xanthogenamid und Kupferoxydul für mehrere Stunden bestehen

*) Obgleich solche Verhältnisse von dem Bleioxyd und Schwefelwasserstoff nicht bekannt sind, so habe ich dieselben bei diesen allgemein bekannten Körpern angenommen, um den Ideengang zu veranschaulichen.

kann, dann aber in Schwefelkupfer etc. zerfällt. Xanthogenamid-Kupferchlorür und Xanthogenamid-Kupferrhodanür zerfallen in ähnlicher Weise aus demselben Grund mehrere Wochen nach ihrer Darstellung in andere Verbindungen. Würde Xanthogenamid so schnell das Chlorkupfer in Schwefelkupfer verwandeln, als es Schwefelwasserstoffgas thut, dann würde natürlich die Verbindung : Xanthogenamid-Kupferchlorür nicht existiren können.

Kali zersetzt sich mit Schwefelkohlenstoff in Kaliumsulfocarbonat und kohlensaures Kali. In dem xanthogensauren Kali ist dieser Einflufs des Kalis auf den Schwefelkohlenstoff sehr geschwächt, aber nicht aufgehoben, denn eine wässerige Lösung dieses Salzes in einer gut verschlossenen Flasche aufgehoben zersetzt sich nach mehreren Monaten in Alkohol, Kaliumsulfocarbonat und Kohlensulfid. Es ist jedoch nach 3 Monaten nur ein sehr kleiner Theil in dieser Weise verwandelt.

Kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret $KO . AeO . 2 C \left\{\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\right\}$ zerfällt unter denselben Umständen schon nach einigen Tagen vollständig in saures kohlensaures Kali, Alkohol und Schwefelwasserstoff : $KO . AeO . 2 C \left\{\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\right\} + 3 HO = KO\ 2 CO_2 + 2 HS + AeO\ HO$. Würde das Kohlensulfid im xanthogensauren Kali so schnell von dem Kali zersetzt werden, als diefs in seinem freien, ungebundenen Zustand der Fall ist, dann würde eine Verbindungsweise der Elemente, wie sie durch die Formel $AeO . KO . 2 C S_2$ ausgedrückt wird, nicht bekannt seyn.

In den gechlorten Kohlenwasserstoffen ist höchst wahrscheinlich das Chlor nicht als Salzsäure vorhanden. Die Kraft, mit welcher der Wasserstoff in diesen Atomengruppen in seiner Stelle zurückgehalten wird, ist zuweilen so stark, dafs eine grofse Masse Chlor eine lange Zeit braucht, um denselben hinwegzunehmen. Daher kann Chlor mit Kohlenwasserstoffen

Verbindungen formen, in denen Chlor und Wasserstoff nicht als Salzsäure vorkommen. Wir würden solche Körper nicht kennen, wenn der Wasserstoff allen Kohlenwasserstoffen durch Chlor mit derselben Leichtigkeit entzogen würde, wie dem Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Es ist gerade die Schwierigkeit, mit der die Elemente in organischen Verbindungen ausgewechselt werden, ein Grund, warum die Verbindungsgesetze, welche in der anorganischen Chemie vorherrschen, in dem organischen Theil der Wissenschaft geändert sind. — Die oben erwähnten Beispiele von Selbstzersetzung sind gleichsam ein Bild des organischen Lebens. Wie der thierische Körper sich allmälig bis zu einer gewissen Stufe entwickelt, auf derselben eine gewisse Zeit stehen bleibt und dann wieder in den Zustand eines Zerfallens in andere Verbindungen übergeht, so kann man aus einfachen Körpern ein complicirtes Atom zusammensetzen, das sich nach einigem Bestehen von selbst in einfachere Combinationen seiner Elemente auflöst.

Ueber das Silbersuperoxyd;

von *F. Mahla* *).

Der Körper, den man Silbersuperoxyd zu nennen pflegt, ist im Jahre 1804 von Ritter entdeckt und von ihm auf dem Wege dargestellt worden, der bis auf den heutigen Tag noch der einzige ist, auf dem er erhalten werden kann **), wenn man die von Schönbein angegebene Bildungsweise durch das noch sehr räthselhafte, sogenannte Ozon ausnimmt. Seine Bil-

*) Aus dessen Inaugural-Dissert. Göttingen 1852.

**) Gehlen's n. allg. Journ. der Chemie III, 561.

dung geschieht bekanntlich durch den galvanischen Strom an dem positiven Leitungsdraht in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Während an dem negativen Leiter metallisches Silber in Krystallen reducirt wird, bildet sich das Superoxyd an dem positiven in Gestalt schöner metallglänzender Prismen.

Nach Ritter beschäftigte sich zunächst v. Grotthufs *) mit diesem Körper, ohne indefs den bekannten Thatsachen mehr hinzuzufügen, als die, dafs er von Ammoniak unter lebhafter Entwicklung von Stickgas aufgelöst wird, dafs er also das Vermögen besitzt, das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen.

Später machte Fischer verschiedene Beobachtungen darüber bekannt **), namentlich die, dafs er von Salpetersäure ohne Sauerstoffentwicklung mit brauner Farbe aufgelöst wird und dafs er die Eigenschaft hat, beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zu zeigen.

Die ersten Versuche zur Ausmittelung seiner quantitativen Zusammensetzung wurden 1843 von Wallquist ***) publicirt. Er glaubte dafür die vermuthete und wahrscheinliche Zusammensetzung = AgO^2 zu finden, denn er fand in 100 Theilen:

		berechnet	Aequiv.
Silber	87,23	87,11	1
Sauerstoff	12,77	12,89	2

Ein Jahr später machte jedoch Fischer darauf aufmerksam, dafs dieser Körper, selbst nach dem vollständigsten Auswaschen, beim Erhitzen rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickle, dafs also die Analysen von Wallquist nicht richtig seyn könnten, und später publicirte er eine Untersuchung

*) Schweigger's Journal für Chemie XXVIII, 324.

**) Kastner's Archiv XVI, 215.

***) Förhandl. vid de scandin. Naturforsk. möte, Juli 1843, und Erdmann's Journal für pract. Chemie XXXI, 179.

darüber *), durch die er es wahrscheinlich zu machen suchte, dafs dieses sogenannte Superoxyd nicht allein Salpetersäure, sondern auch Wasser enthalte, — dafs es eine wasserhaltige Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Silbersuperoxyd sey und dafs seine Zusammensetzung durch die Formel $4\,AgO^2 + AgO\,NO^5 + 2\,HO$ ausgedrückt werde. Aus dem Entweichen des Wassers erklärte er die erwähnte Eigenschaft, beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zu zeigen, ohne dafs er beobachtete, dafs hierbei zugleich Sauerstoffgas entwickelt wird.

Bei diesen widerstreitenden Angaben beschlofs ich selbst Versuche anzustellen, in der Hoffnung, dadurch über die wahre Constitution dieses Körpers Aufschlufs zu erhalten. Aus diesen Versuchen, die ich in dem chemischen Laboratorium zu Göttingen anstellte, sind die folgenden Resultate hervorgegangen.

Zur Darstellung dieses Körpers wandte ich zwei Elemente einer Grove'schen Batterie und eine Lösung von reinem neutralen salpetersauren Silberoxyd an. Da bei der Einwirkung des Stroms die entstehenden Krystallisationen von Silber und Superoxyd eine grofse Neigung haben in einander zu verwachsen, und es dadurch schwierig werden kann, das Superoxyd frei von metallischem Silber zu erhalten, so bewirkte ich ihre richtige Getrenntheit ganz einfach dadurch, dafs ich in die gröfsere Schale, welche die Silberlösung enthielt, eine zweite kleinere stellte, so dafs deren Ränder unter der Oberfläche der Flüssigkeit standen, also die äufsere umgebende Lösung und die innere in der kleineren Schale ein unmittelbares Continuum bildeten.

In die äufsere Lösung tauchte der negative Pol, in die innere der positive, beide aus dickem Platindraht bestehend. Die Bildung tritt momentan ein und schreitet sehr rasch fort,

*) Erdmann's Journal für pract. Chemie XXXII, 108.

besonders bei Anwendung eines durch recht starke Salpetersäure hervorgebrachten Stroms.

Von Zeit zu Zeit mufs man das Abfallen der gebildeten Superoxydkrystalle von dem Drahte durch gelindes Anstofsen zu bewirken suchen, weil sie sonst über die Ränder der kleinen Schale hinüber zu wachsen und sich mit der Vegetation von reducirtem Silber zu vereinigen anfangen. In Berührung damit verschwinden sie nach Unterbrechung des Stromes wieder und lösen sich mit dem reducirten Silber wieder zu salpetersaurem Salz auf. Es ist leicht, sich auf diese Weise im Verlaufe weniger Stunden mehrere Gramme reines Superoxyd zu verschaffen. Die Schnelligkeit, mit der es sich bildet und zu den schönsten Krystallisationen gestaltet, ist bewundernswürdig. Bei einer gewissen Concentration der Lösung und einer gewissen gröfseren Stärke des Stroms erhielt ich Krystalle von dem Volumen kleiner Erbsen. So lange hierbei in der Lösung noch nicht viel Säure frei geworden ist, entwickelt sich bei diesem Procefs weder an dem negativen noch an dem positiven Pol ein Gas; erst wenn viel Säure frei geworden ist, fängt Sauerstoffgas am positiven Pol an sich zu entwickeln und die Bildung des Superoxyds, das sich nun pulverförmig ausscheidet, sehr zu vermindern. Auch zeigt sich, wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, bisweilen die Erscheinung, dafs das am negativen Pol sich ansammelnde Metall nicht mehr die schöne silberweifse, sondern eine rein schwarze Farbe annimmt, welche sich auch dem schon vorher ausgeschiedenen weifsen Metall mittheilt. Diese Farbe verschwindet aber wieder, sobald der Strom unterbrochen wird; das schwarze Metall wird dann wieder weifs.

Die Form des Superoxyds ist ein Octaëder, allem Anscheine nach ein reguläres. Ungeachtet des Glanzes der Flächen sind sie gekrümmt und eignen sich daher nicht zu einer genauen Messung. Auch findet man zuweilen in den Flächen treppenartige Vertiefungen, wie denn überhaupt sich bei diesem Körper

eine grofse Neigung zeigt, dafs sich eine grofse Zahl einzelner Octaëder-Individuen in der Richtung einer Hauptachse zu einer langen prismatischen Gestalt symmetrisch über einander gruppirt, ähnlich wie man es so bei dem gediegenen Silber findet. Daher erhält man ihn mehrentheils in schmalen, oft zolllangen Prismen, die auf den ersten Blick zu einem ganz anderen Krystallisationssystem zu gehören scheinen. Die Angabe von Grotthuss, dafs er in Tetraëdern krystallisire, mufs auf einem Irrthum beruhen, denn nie erhielt ich ihn in dieser Form.

Die Krystalle haben eine grauschwarze Farbe, starken dunkeln Metallglanz und sind sehr spröde. Ihr specifisches Gewicht ist = 5,474.

Beim Erhitzen bis zu 110° entwickelt dieses Superoxyd plötzlich unter einer Art schwacher Verpuffung und indem die Krystalle zu Pulver zerfallen, reines Sauerstoffgas. Wendet man es hierbei in Pulverform an, so geräth die Masse in solche Bewegung, dafs sie wie überwallt und aus dem Rohr herausgetrieben wird. Erhitzt man den Rückstand weiter, so entwickelt er rothe Dämpfe von salpetriger Säure und verwandelt sich in weifses metallisches Silber. Diese nach dem Erhitzen bis zu 100° bleibende Substanz ist nämlich ein Gemenge von Silberoxyd, AgO, und salpetersaurem Silberoxyd, welches letztere sich nun durch Wasser ausziehen läfst, während das davon zurückbleibende Silberoxyd nun mit Chlorwasserstoffsäure nicht mehr Chlor, und mit Ammoniak nicht mehr Stickgas entwickelt.

Durch Schwefelsäure wird das Silbersuperoxyd unter Sauerstoffentbindung in gewöhnliches Silbersalz verwandelt. Mit farbloser concentrirter Salpetersäure bildet es eine portweinrothe Lösung, welche aber beim Erhitzen Sauerstoffgas entwickelt und sich in gewöhnliches Silberoxydsalz verwandelt. Dieselbe Verwandlung erleidet es ohne Sauerstoffentwicklung durch Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält. Mit Oxal-

säurelösung bewirkt es beim gelinden Erwärmen lebhafte Kohlensäureentwicklung und verwandelt sich in weifses oxalsaures Silberoxyd. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es unter Chlorentwicklung weifses Chlorsilber. Von Ammoniak wird es unter lebhafter Entwicklung von Stickgas aufgelöst. Diese Zersetzung ist so heftig, dafs die Krystalle raketenartig in der Flüssigkeit herumgetrieben werden. Wasserstoffgas ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf; beim gelindesten Erhitzen jedoch wird es darin unter schwacher Explosion auf einmal reducirt. In Wasserstoffsuperoxyd verwandelt es sich unter heftiger schäumender Sauerstoffgasentwicklung in metallisches Silber. — Es war denkbar, dafs dieser Körper an sich wirkliches Silbersuperoxyd sei, welches jedoch in Folge der raschen Entstehung und Vergröfserung der Krystalle salpetersaures Silberoxyd mechanisch eingeschlossen enthalte, dessen Zersetzung beim Erhitzen die rothen Dämpfe liefere. Allein schon Fischer machte darauf aufmerksam und L. Gmelin *) bestätigt es, dafs selbst durch das sorgfältigste Auswaschen nicht alles salpetersaure Silberoxyd ausgezogen werden könne. Ich selbst überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Angabe, indem ich fand, dafs die wohl abgewaschenen Krystalle des Superoxyds, zu sehr feinem Pulver zerrieben, beim Auswaschen mit Wasser fortwährend, jedoch in abnehmender Menge, an dasselbe salpetersaures Silberoxyd abgeben, während dabei stets eine schwache Entwicklung von Sauerstoffgas stattfindet. Es geschah dieses Auswaschen in einem Glase durch Decantation, um den möglichen zersetzenden Einflufs eines Papierfiltrums zu verhüten. Durch heifses Wasser wird diese Zersetzung noch rascher bewirkt. Doch scheint es nicht möglich zu sein, auf diese Weise die Zersetzung in salpetersaures Salz und zurückbleibendes reines Superoxyd vollständig zu vollenden. Als ich den so

*) S. dessen Handbuch III, 602.

bleibenden Rückstand nach eintägigem Waschen analysirte, fand ich darin 81,698 Procent Silber, nach zweitägigem Waschen 82,78 Procent, nach dreitägigem 83,299 Procent. Das reine Superoxyd dagegen müfste 87,11 Procent Silber enthalten. Hieraus läfst sich vielleicht das von Wallquist erhaltene Resultat erklären, dem es gelungen zu sein scheint, die Verbindung vollständig auf die obige Weise zu zerlegen, so dafs er also zu seiner Analyse das wirkliche reine Superoxyd anwandte, wiewohl damit die von mir beobachtete beständige Entwickelung von Sauerstoffgas nicht in Einklang zu bringen ist. Auch zeigte mir dieser Rückstand beim Erhitzen stets noch rothe Dämpfe. Hiernach schien es also ausgemacht zu sein, dafs dieser Körper wirklich eine Verbindung von Superoxyd mit salpetersaurem Oxyd sei.

Analyse.

Die Analyse dieses Körpers war in so fern nicht ganz leicht und bot eine Unsicherheit dar, als es, wegen seiner Zersetzbarkeit durch Wasser, schwer war, die Grenze zu treffen, wo man mit Entfernung der anhängenden Silberlösung durch Auswaschen aufhören sollte. Indessen glaube ich dadurch die Zersetzung möglichst vermieden zu haben, dafs ich beim Auswaschen die Krystalle noch ganz anwandte. Sie wurden dann theils im Luftbade bei einer Temperatur von 35°, theils bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

1. *Stickstoffbestimmung.* Es wurden hierzu zwei Wege eingeschlagen. Bei dem einen Verfahren wurde die Eigenschaft des Ammoniaks, das Silbersuperoxyd unter Stickgasentwicklung zu zersetzen und aufzulösen, benutzt. Diese Auflösung wurde mit reinem salpetersäurefreien Barytwasser bis zur Verflüchtung alles Ammoniaks gekocht, sodann abfiltrirt und das Filtrat mit Kohlensäure übersättigt. Diese Lösung wurde nun zur Trockne

verdampft, um den kohlensauren Baryt, der sich theilweise in überschüssiger Kohlensäure aufgelöst hatte, abzuscheiden, der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und sodann der, als salpetersaures Salz in Lösung gekommene, Baryt mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Der schwefelsaure Baryt wurde nun abfiltrirt, geglüht, gewogen und daraus der Stickstoff berechnet.

Es wurden zu diesem Versuche 3,3099 Grm. Superoxyd angewandt und daraus als Endresultat 0,4525 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten, die 1,643 Procent Stickstoff oder 6,3 Procent Salpetersäure im Superoxyd entsprechen.

Eine zweite Methode gründete sich auf das oben angegebene Verhalten des Superoxyds, beim Erhitzen bis zu 110° Sauerstoffgas zu entwickeln und sich in ein Gemenge von Silberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd zu verwandeln. Durch Bestimmung der Menge des letzteren konnte unmittelbar die Salpetersäuremenge in dem Superoxyd, da nun der Stickstoff in Form von Salpetersäure darin enthalten war, bestimmt werden. Es brauchte nur nach dem Erhitzen aus dem Rückstand das salpetersaure Salz mit Wasser ausgezogen und das Silber daraus durch Salzsäure gefällt zu werden. Das gefällte Chlorsilber wurde gewaschen, getrocknet, geschmolzen und gewogen, dabei das Filtrum verbrannt, die Asche mit Salpetersäure oxydirt, mit Salzsäure versetzt, eingetrocknet, erhitzt und gewogen.

Aus 2,5097 Grm. Superoxyd wurden auf diese Weise 0,4855 Grm. Chlorsilber erhalten, entsprechend 1,888 Procent Stickstoff oder 7,2 Procent Salpetersäure.

Der Mittelwerth für den Stickstoff aus beiden Versuchen ist 1,765 Procent, entsprechend 6,7 Procent Salpetersäure.

2. *Bestimmung des Sauerstoffs*, der mit Silber zu Superoxyd verbunden ist. Hierzu wurde die Eigenschaft des Superoxyds, die Oxalsäure in Kohlensäure zu verwandeln, benutzt. Die Zersetzung geschah nach Art der Sodaproben in einer

kleinen, mit einer Eingufsröhre versehenen Flasche, verbunden mit einem kleinen Chlorcalciumrohr, durch welches das Kohlensäuregas in einen gewogenen Liebig'schen Kugelapparat geleitet und hier von Kalilauge absorbirt wurde. Nach beendigter Zersetzung und Verwandlung des Superoxyds in weifses oxalsaures Salz wurde eine Zeit lang atmosphärische Luft durch den Apparat gesaugt und dann die Kohlensäure gewogen.

3,3101 Grm. Superoxyd gaben auf diese Art 0,9117 Grm. Kohlensäure, entsprechend 5,008 Procent Sauerstoff mit Silber zu Superoxyd verbunden; indem nämlich immer ein Atom Sauerstoff des Superoxyds sich mit einem Atom Oxalsäure zu zwei Atomen Kohlensäure verbindet, entsprechen je zwei Atome Kohlensäure einem Atome Sauerstoff des Superoxyds, folglich 0,9117 Grm. Kohlensäure 0,1658 Grm. Sauerstoff oder 5,008 Procenten.

Wiewohl sich dieser Superoxyd-Sauerstoff durch Erhitzen bei einer Temperatur von 110° austreiben läfst, so konnte er doch nicht auf diese Weise direct bestimmt werden, weil, wie es sich bei einem solchen Versuche zeigte, zugleich das in der Verbindung enthaltene Wasser mit entwich, dessen directe Bestimmung mir hierbei wegen seiner kleinen Menge nicht sicher genug zu sein schien.

3. *Wasserbestimmung.* 1,6245 Grm. Superoxyd, in einer Glasröhre bis zu 110° erhitzt, verloren 0,1003 Grm. oder 6,174 Procent an Gewicht. Zieht man hiervon die aus der oben erhaltenen Kohlensäuremenge berechnete Sauerstoffmenge = 5,008 ab, so bleiben für Wasser 1,666 Procent.

4. *Silberbestimmung.* Wenn man behufs der Stickstoffbestimmung die vorher bis 110° erhitzte Masse mit Wasser auszieht und im Filtrat das, als salpetersaures Salz in Lösung gekommene, Silber mit Salzsäure niederschlägt, so erhält man das Silber in zwei verschiedenen Antheilen, auf der einen Seite als Chlorsilber, auf der andern als Silberoxyd, woraus sich als-

dann durch Addition die ganze Menge des Silbers finden läfst; nur ist es nöthig, das Silberoxyd zu glühen und als metallisches Silber zu bestimmen.

Es wurden oben 2,5097 Grm. Substanz angewandt und daraus 0,4855 Grm. Chlorsilber erhalten, die 0,3654 Grm. Silber entsprechen, was 14,559 Procent entspricht. Auf der andern Seite wurden 1,6699 Grm. metallisches Silber erhalten, die 66,541 Procent ausmachen. (66,541 + 14,559 = 81,100.)

In dem von der obigen Kohlensäurebestimmung zurückgebliebenen oxalsauren Silberoxyd wurde das Silber durch Behandlung mit Salzsäure als Chlorsilber bestimmt. Die angewandten 3,3101 Grm. Superoxyd gaben 3,5926 Grm. Chlorsilber, entsprechend 81,698 Procent Silber im Superoxyd.

Bei einer andern zur Kohlensäurebestimmung verwendeten Portion wurde das oxalsaure Silber ebenfalls durch Salzsäure zersetzt. 3,3081 Grm. Superoxyd gaben 3,5480 Grm. Chlorsilber, entsprechend 80,732 Procent Silber.

Von diesen drei Silberbestimmungen beträgt der Mittelwerth = 81,176 Procent.

Der ganze Sauerstoffgehalt wurde durch Rechnung bestimmt, indem eine gewisse Quantität Superoxyd im Luftbade bei einer Temperatur von 40° getrocknet und dann über Schwefelsäure erkalten gelassen wurde. Das so vollständig getrocknete Superoxyd wurde geglüht, das rückständige Silber auf Procente berechnet und diese Summe nebst der gefundenen Menge Wasser und Stickstoff von 100 abgezogen, was den Sauerstoff sogleich in Procenten gab. Von 0,4910 Grm. Superoxyd wurden 0,3982 Grm. Silber erhalten, was für den Sauerstoff 16,030 Procent ausmacht.

Stellt man die so erhaltenen Resultate zusammen, so erhält man für das sogenannte Silbersuperoxyd in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Silber	81,176
Sauerstoff	16,030
Stickstoff	1,765
Wasser	1,166
	100,137.

Nimmt man an, was am wahrscheinlichsten ist, dafs dieser Körper den Stickstoff in Form von Salpetersäure enthält, so führt die Berechnung der obigen Zusammensetzung zu der Formel :

$$5\,\ddot{Ag} + \dot{Ag}\overset{.....}{N} + \dot{H}$$

also eine Verbindung von 5 Aeq. Silbersuperoxyd mit 1 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd und 1 Aeq. Wasser, die in 100 Theilen voraussetzen würde :

Silber	81,097
Sauerstoff	16,023
Stickstoff	1,753
Wasser	1,127
	100,000.

Eine solche Verbindung von einem Superoxyd mit einem Salz ist bis jetzt ohne Beispiel, wiewohl mehrere sonderbare Verbindungen von salpetersauren Salzen mit den verschiedenartigsten anderen Salzen bekannt sind, wie z. B. die von Berzelius entdeckte krystallisirende Verbindung von salpetersaurem Kali mit Kaliumsulfowolframiat, die von Wöhler beschriebenen Verbindungen von salpetersaurem Silberoxyd mit Cyansilber und Cyanquecksilber, von salpetersaurem Kali mit mellithsaurem Kali.

Eine andere Vorstellungsweise von der Constitution dieser Verbindung wäre die Annahme, dafs sie nur aus salpetersaurem Silbersuperoxyd bestände, zusammengesetzt nach der Formel : $\ddot{Ag}^{6}\,\overset{.....}{N}$, und dafs das gefundene Wasser nur in Folge der raschen Bildung der Krystalle mechanisch eingeschlossenes Wasser sei. Sie müfste dann in 100 Theilen enthalten :

Silber	81,19
Sauerstoff	17,05
Stickstoff	1,76
	100,00.

Der Salpetersäuregehalt darin würde 6,7 Procent ausmachen, wie es wirklich als Mittel der beiden Versuche gefunden wurde.

Eine dritte Vorstellungsweise von ihrer Constitution ist, dafs sie die sogenannte Untersalpetersäure $\ddot{\ddot{N}}$ enthielte und eine Verbindung von dieser mit Silbersuperoxyd und Wasser wäre, zusammengesetzt nach der Formel :

$$6\ \ddot{Ag} + \ddot{\ddot{N}} + \dot{H},$$

die, wie man sieht, dieselben Elemente in derselben Proportion enthält, wie die zuerst aufgestellte Formel.

Vielleicht ist dieser Körper dennoch im Wesentlichen und an sich nur Silbersuperoxyd, das, wie schon gesagt, in Folge der raschen Bildungsweise der Krystalle und der raschen Uebereinanderlagerung der Theilchen das salpetersaure Salz und Wasser nur mechanisch eingeschlossen enthält. Es scheint dafür der Umstand zu sprechen, dafs, nach Fischer, das schwefelsaure Silberoxyd in dem electrischen Strom ein ähnliches und zwar schwefelsäurehaltiges Superoxyd, und dafs nach meiner Beobachtung auch das Fluorsilber einen ähnlichen schwarzen, aber wenig krystallinischen Körper bildet, der sich im Uebrigen wie das andere Superoxyd verhält, nur dafs er beim Erhitzen das Glas stark angreifende Dämpfe entwickelt. Wollte man einen solchen mechanischen Einschlufs von dem zur Bildung dienenden Salz nicht zugeben, so müfste man annehmen, dafs das Silbersuperoxyd die Fähigkeit besitze, sich mit den verschiedensten Silbersalzen in bestimmter Proportion chemisch zu verbinden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Freiburg;

von Dr. *L. v. Babo.*

I. *Ueber die Anwendung der Centrifugalkraft im chemischen Laboratorium.*

(Vorgetragen in der Versammlung deutscher Naturforscher in Gotha.)

Die Schwierigkeiten, welche der Trennung fester Körper von syrupartigen oder noch consistenteren Mutterlaugen im Wege stehen, sind den Chemikern, welche sich mit der Darstellung organischer Körper beschäftigen, hinreichend bekannt. Sie steigern sich fast bis zur Unmöglichkeit der Ausführung, wenn die Menge des vorhandenen Materials sehr gering ist, oder der Körper von den gewöhnlichen Lösungsmitteln so leicht aufgenommen wird, dafs er bei der geringsten Verdünnung der Mutterlauge verschwindet.

Häufig bleibt kein anderer Weg der Trennung übrig, als den Syrup auf Filterpapier zu bringen und von diesem den flüssigen Theil aufsaugen zu lassen, dann den festen Rückstand durch wiederholtes Pressen zwischen erneuertem Filterpapier zu reinigen, eine Methode, welche häufig sehr langwierig und mit bedeutendem Verlust an Mutterlauge, die oft noch weiter untersucht werden soll, verbunden ist.

Mehrere Fälle dieser Art veranlafsten mich, nach einer für diese Trennungen zweckmäfsigeren Methode zu suchen.

Der ausgezeichnete Nutzen, welchen man aus der Anwendung der Centrifugalkraft in der Raffinerie des Zuckers gezogen hat, leitete darauf hin, diese Kraft zu dem vorstehenden Zweck auch im Kleinen anzuwenden. Der Erfolg übertraf in vieler Beziehung meine Erwartungen, so dafs ich glaube, eine Centrifugalmaschine werde in kurzer Zeit, wenn deren Anwen-

dung allgemeiner versucht wird, ebenso zu den in einem Laboratorium nöthigen Geräthschaften gezählt werden, wie ein Wasserbad oder eine Presse.

Bekanntlich beruht die Anwendung der Centrifugalkraft in der Technik darauf, dafs durch dieselbe die Adhäsion flüssiger Körper an feste auch dann noch überwunden wird, wenn die Schwere dies nicht mehr vermag. Dieselbe wirkt wie eine Vermehrung der Schwere des der Rotation ausgesetzten Körpers, und ihre Gröfse läfst sich als eine Function der Schwere ausdrücken.

Stellt v die Geschwindigkeit des rotirenden Körpers in der Secunde, r den Radius der Bahn, die Zahl 30,18 den doppelten Fallraum eines Körpers in der Secunde, ausgedrückt in Pariser Fufsen, p das Gewicht desselben dar, so läfst sich der Druck D, welchen derselbe auf die Peripherie ausübt, durch die Formel

$$D = \frac{v^2}{r \cdot 30{,}18}\, p$$

ausdrücken. Da nun $v = \frac{2\pi r}{t}$ (Umfang der Bahn, gemessen durch die Umlaufszeit) gesetzt werden kann, so entstehen die Ausdrücke

$$\frac{4\pi^2 r p}{t^2 \cdot 30{,}18} \text{ oder } 1{,}308\, \frac{r}{t^2}\, p = D,$$

wobei t in Secunden, r in Pariser Fufsen angegeben wird.

Ist nun der Halbmesser der Bahn r = 1,5′, das Gewicht p = 1, die Umlaufszeit $t = \frac{1}{10}$ Secunde, so wird der Druck auf die Peripherie, die Centrifugalkraft = 196. Steigt unter gleichen Verhältnissen t auf $\frac{1}{20}$ Secunde, so wird die Centrifugalkraft = 784, bei $\frac{1}{30}$ Secunde = 1564.

Dafs eine so enorme Vermehrung der Schwere auch eine bedeutende Adhäsion zu überwinden vermag, wird Niemand in Verwunderung setzen.

Mit der Vergröfserung der Schwere wächst aber auch die Differenz der specifischen Gewichte zweier Körper und wird

noch bedeutend, wenn letztere an sich auch nur sehr wenig verschieden sind. In einer Flüssigkeit suspendirte Körper werden daher mit großer Schnelligkeit gegen die Peripherie getrieben, wenn ihr specifisches Gewicht auch nur sehr wenig höher liegt, als das der sie umgebenden Flüssigkeit.

Beide Verhältnisse lassen sich zur Trennung flüssiger Körper von festen benutzen. Sie entsprechen der Filtration und Decantation.

Zum Hervorbringen einer hinreichend schnellen Rotation läfst sich natürlich jede mechanische Vorrichtung benutzen, welche einer senkrecht stehenden Spindel eine Geschwindigkeit von 20 bis 30 Umdrehungen in der Secunde zu geben vermag, sei die Uebersetzung durch Räderwerk oder Rollen hervorgebracht, oder wende man eine Schraube ohne Ende, getrieben durch ein Rad mit schiefstehenden Zähnen an, wie sie zu ähnlichem Zweck im Grofsen benutzt wird.

Bisher bediente ich mich eines Apparates, welcher ganz der in allen Lehrbüchern der Physik angegebenen Centrifugalmaschine nachgebildet ist, nur erforderte der Zweck andere Dimensionen und viel gröfsere Stärke der einzelnen Theile.

Unter der Platte eines festen Tisches von 5′ Länge und 3′ Breite ist das horizontale Triebrad A Fig. 1 durch ein festes Gestell so befestigt, dafs es in der Längenaxe des Tisches ohngefähr 2″ verschoben werden kann. Seine Axe geht durch einen der Verschiebung in seiner Länge entsprechenden Einschnitt der Platte und endigt 2″ über der Platte in eine 7″ lange Kurbel, deren Griff der gröfseren Bequemlichkeit wegen breit und flach ist, so dafs die Hand beim Drehen oben aufliegt. Durch ein Seil ohne Ende ist das Triebrad mit der Spindel B verbunden, welche 1,5′ von dem anderen Ende des Tisches entfernt, durch ein eisernes Gestell so an den Tisch angeschraubt ist, dafs ihre Axe durch diesen gehend, etwa 3 Zoll über ihn hervorragt. Am vortheilhaftesten ist es, das obere Zapfenlager

so zu stellen, dafs es die Spindel ohngefähr 3″ über der Platte, 2″ von ihrem Ende entfernt, diese umschliefst. Es mufs durch starke eiserne Bügel befestigt sein, damit es den Erschütterungen widersteht, die bisweilen einen Stofs von mehr als 100 Pfund ausüben. Unten endet die Spindel in eine Stahlspitze, welche in einem Lager von Bronze läuft, von dem Oelbehälter c Fig. 2, umgeben, damit es stets von Oel bedeckt ist. Das Rädchen der Spindel ist von Eisen, hat 1″ 4‴ Durchmesser und ist sehr spitz so weit eingeschnitten, dafs die Schnur vollkommen durch ihre Spannung in den Einschnitt eingeprefst wird. Hierdurch, so wie dadurch, dafs die Schnur selbst mit Wachs eingerieben ist, wird auch bei der sehr starken Uebersetzung das Schleifen verhindert.

Ueber dem Lager geht die Spindel in einen vier- oder sechskantigen Zapfen von 1,5″ über und endet in eine Schraube. Auf den Zapfen kann der die Filter- und Decantationsgefäfse tragende Apparat aufgesetzt und durch die Schraube festgezogen werden.

Dieser besteht aus einer genau kreisrunden Schüssel von Zinkblech von 2 bis 2,5′ Durchmesser und ohngefähr 3″ Höhe, CC Fig. 1 und 3. Der Boden kann, wie es Fig. 1 D zeigt, nach innen gewölbt sein. Der Deckel wird durch Haken festgehalten, sein Rand ragt etwas über die Schüssel hervor. Der Boden der Schüssel ist im Mittelpunkt ihrer Schwere durchbohrt, so dafs sie auf den Zapfen der Spindel aufgesteckt werden kann. Auf dem Boden derselben ist das aus starken eisernen Stangen zusammengesetzte Kreuz D, auf dessen Mittelpunkt eine auf den Zapfen der Spindel passende Hülse angeschweifst ist, durch Schrauben befestigt. Dieses trägt an seinen schief nach abwärts gehenden Enden eiserne Kapseln von 1½″ Weite und Tiefe. Diese können beim Gebrauch Bechergläser oder Gläser mit eingeriebenen Stöpseln aufnehmen. Zwischen den Kapseln und dem Mittelpunkt befinden sich an zwei gegenüber-

stehenden Armen des Kreuzes flach gedrückte conische Ringe, welche ebenfalls flach gedrückte Blechtrichter so aufnehmen können, dafs deren Röhren in die Bechergläser münden. Zwischen diesen Ringen und dem Centrum sind zwei Stützen aus Blech angebracht, welche den oberen Rand des Blechtrichters so unterstützen, dafs er in schiefer Lage stehen bleibt, wenn man denselben nur zur Hälfte in den conischen Ring einschiebt, während er, ganz eingeschoben, herabgleitet. Zwischen den Armen des Kreuzes sind noch an der Peripherie der Büchse 4 bis 6 Hülsen angelöthet, welche Reagensröhrchen oder kleine Fläschchen mit Glasstöpseln aufnehmen können. Auch diese sind wie die anderen Kapseln gegen die Peripherie nach abwärts geneigt. Alles ist so angeordnet, dafs sich stets die gegenüberstehenden Theile vollkommen das Gleichgewicht halten. Wird der Deckel aufgelegt, so stellt das Ganze ein Schwungrad dar, das der Luft sehr wenig Widerstand entgegensetzt, und dem sich daher leicht durch geringe Anstrengung die hinreichend schnelle Rotation ertheilen läfst, was nicht möglich wäre, wenn man die Blechbüchse weglassen und das Kreuz allein rotiren lassen wollte.

Der beschriebene Apparat läfst sich sowohl zur Filtration als Decantation, oder auch zu beiden Operationen zugleich anwenden.

Soll eine Filtration durch denselben vorgenommen werden, so bringt man die dickliche Flüssigkeit mit dem zu trennenden festen Körper auf ein starkes Papierfilter, dieses auf ein ebenso zusammengelegtes Leinwandfilter, welches in einen genau einem Winkel von 60° entsprechenden Trichter aus feinem Drahtnetz gelegt ist, und läfst die Mutterlauge so weit als möglich frei abtropfen. Nun wird in die Kapsel des Filtrationsapparates ein Bechergläschen gesetzt, der Blechtrichter auf die Stütze aufgelegt und der Drahttrichter hineingebracht. Da dieser nun schief steht und flach gedrückt ist, so kann er auch

etwas flüssige Mutterlauge enthalten, ohne dafs dieselbe ausfliefst. Man legt nun in die gegenüberstehende Kapsel ein Gegengewicht, oder bringt auch dorthin ein Filter, legt den Deckel auf und läfst 2 bis 10 Minuten möglichst schnell rotiren. Sobald die Rotation eine gewisse Schnelligkeit erreicht hat, wird der Trichter von der Stütze herunter in den Ring geworfen, nimmt also eine horizontale Lage an. Die Mutterlauge wird durch die Filter geprefst und sammelt sich im Bechergläschen. Der Niederschlag bleibt im Filter und kann durch nochmaliges Befeuchten mit einer passenden Flüssigkeit und Wiederholung der Rotation gereinigt werden. Die beschriebene Methode eignet sich ganz vorzüglich für krystallinische Niederschläge, welche man auf diese Weise in kürzester Zeit von ihrer Mutterlauge befreien kann. Läfst man etwas länger bis zu 30 Minuten rotiren, so kann man oft Krystalle, die sich in einer ganz dunkelbraunen Mutterlauge gebildet haben, ohne Auswaschen fast farblos erhalten, was besonders dann von grofsem Werth ist, wenn dieselben ihrer leichten Löslichkeit wegen nicht ausgewaschen werden können. Ebenso lassen sich auch Krystalle sehr hygroscopischer Körper auf keine Weise leichter als auf diese so weit trocknen, dafs sie nur noch kurze Zeit in den luftleeren Raum gebracht zu werden brauchen, um zur Analyse geeignet zu sein. Um einige Beispiele anzuführen, in denen sich der Apparat bewährte, nenne ich nur Glycin aus Leim, ebenso Leucin, Hippursäure aus Harn, Asparagin aus Linsen, Sinapin, Erucasäure, Colchicin, krystallisirte Galle, Chlorcalcium, salpetersaures Eisenoxyd, Eisenchlorid und so weiter. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dafs man in vielen dieser Fälle kein Papierfilter, sondern nur ein Leinwandfilter anwendete.

Pulverige und gallertartige Niederschläge lassen sich auf die soeben beschriebene Weise oft nur schwer behandeln, da sie sich oft so fest an das Filter anlegen, dafs sie es vollständig

verstopfen. Ich versuchte daher für solche an die Stelle der Filtration die Decantation zu setzen, und erhielt Resultate, welche mir für die Analyse von grofser Wichtigkeit zu sein scheinen.

Setzt man nämlich irgend eine Flüssigkeit mit einem darin suspendirten Niederschlage in einem Probecylinder oder einem durch einen Glasstöpsel geschlossenen Gefäfs, welche in die entsprechenden Kapseln des Apparates eingesetzt werden, der Rotation aus, so erfolgt sehr rasch die Trennung, beschleunigt durch die oben angedeutete Vergröfserung der Differenz der specifischen Gewichte der Körper. In der Regel setzt sich der specifisch schwerere Niederschlag so fest an den Boden des Gefäfses, dafs die Flüssigkeit fast vollständig klar abgezogen werden kann. Gewöhnlich ist die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar, besonders wenn die Differenz der specifischen Gewichte irgend erheblich ist. In diesem Fall erfolgt die Trennung oft schon nach 2 bis 3 Minuten vollständig, so bei Fällung von Metalloxyden, unlöslichen Metallsalzen. Häufig läfst sich die Trennung noch durch Zusatz einer Flüssigkeit beschleunigen, welche die Adhäsion des festen Körpers an der Flüssigkeit vermindert, wie Alkohol, Aether, oder auch durch eine bestimmte Temperatur. Nur bei organischen Körpern tritt die Trennung oft erst nach längerer Zeit, nach Stunden lang fortgesetzter Rotation ein, und nur in sehr wenigen Fällen konnte ich keinen Einflufs bemerken.

Wie feste Körper von flüssigen, so trennen sich auch flüssige Körper von flüssigen, welche sie suspendirt enthalten, z. B. Oele von Wasser u. s. w.

Dafs man aus den angeführten Erscheinungen den mannichfaltigsten Nutzen ziehen kann, leuchtet ein. Ich erlaube mir daher nur einzelne Fälle, in denen ich mich davon überzeugte, als Belege anzuführen. 2 Unzen Eisenoxydhydrat wurden aus dem Chlorid durch Ammoniak gefällt und in 4 Gläser

vertheilt der Rotation ausgesetzt. Nach 5 Minuten hatten sie sich vollkommen abgesetzt. Die Mutterlauge, welche $\frac{3}{4}$ der Gläser auf $\frac{1}{4}$ Niederschlag ausfüllte, wurde abgezogen und durch Wasser von etwa 40° ersetzt. Nachdem man den Niederschlag mittelst eines Glasstabes aufgerührt und durch Schütteln vertheilt hatte, wurde das Glas wieder 4 Minuten der Rotation ausgesetzt und im Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunde die Operation 8 mal wiederholt. Der Niederschlag war nun ausgewaschen, konnte auf ein Filter gebracht und durch nochmalige Rotation nach 2 Stunden vollkommen rein erhalten werden.

Ganz ähnlich verhielt sich bei einem anderen Versuch ein Niederschlag von Thonerdehydrat.

Die Reinigung dieser Niederschläge hätte auf andere Weise wenigstens mehrere Tage erfordert.

Ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt mit etwas Alkohol und Aether versetzt ist nach 5 Minuten langer Rotation vollkommen abgesetzt, die überstehende Füssigkeit klar.

Ochsenblut, durch Schlagen von Fibrin befreit, lieferte, ohne dafs demselben ein Salz zugesetzt wurde, nach 2 Stunden lang fortgesetzter Rotation einen schwarzbraunen Niederschlag von Blutkörperchen, welcher sich auf Papier vertheilen liefs. Bei Zusatz von schwefelsaurem Natron konnte er schon nach einer halben Stunde getrennt werden.

Die Mafsanalysen, deren Wichtigkeit von Tag zu Tag mehr anerkannt wird, gewinnen durch die Anwendung der Rotation eine aufserordentliche Ausdehnung, indem sich das Gay-Lussac'sche Verfahren der Silberprobe auf alle Körper ausdehnen läfst, welche durch die Rotation schnell so vollständig niedergeschlagen werden können, dafs die überstehende Flüssigkeit klar wird. Versuche mit Schwefelsäure und Baryt, mit Eisenoxyd, Thonerde und Ammoniak, gaben Resultate, die nichts zu wünschen übrig liefsen.

Dieselben werden in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.

Es lag die Frage nahe, ob die vermehrte Schwere im Stande sey, chemische Affinitäten zu überwinden. Ich stellte zu diesem Zweck einige Versuche an, welche ich hier anführe, obgleich sie negative Resultate gaben; vielleicht dafs deren Wiederholung in einzelnen Fällen und in gröfserem Mafsstabe zu anderen führt.

Es wurden nämlich Lösungen von Salzen von ziemlich hohem specifischem Gewicht, Bleisalze, Barytsalze, auch eine Mischung von Weingeist und Wasser in Reagensröhren eine halbe Stunde und dann bei einem anderen Versuch eine Stunde lang der Rotation ausgesetzt. Ich erwartete, dafs sich dieselben in eine specifisch schwerere untere und in eine leichtere obere Schichte trennen würden. Die Untersuchung der specifischen Gewichte gab jedoch keine bemerkbaren Differenzen. Es konnte also die Differenz der specifischen Gewichte die Wirkung der Affinität, durch welche der gelöste Körper gleichmäfsig von allen Wassertheilchen angezogen wird, nicht stören.

Der oben beschriebene Rotationsapparat hat einen Uebelstand, der hier hervorgehoben werden mufs, weil er dessen Anwendung auf eine beschränkte Anzahl von Fällen reducirt. Man kann nämlich die Niederschläge im Filter erst dann der Rotation aussetzen, wenn sie so weit abgetropft sind, dafs keine oder nur sehr wenig Flüssigkeit darüber steht, indem diese bei der schiefen Lage des Trichters abfliefsen würde, so lange der Apparat noch in Ruhe ist. Derselbe liefse aber eine ohne Vergleich ausgedehntere Anwendung zu, wenn jede langsame Filtration dadurch beschleunigt werden könnte.

Im Folgenden soll daher ein Apparat beschrieben werden, durch welchen dieses möglich wird, obgleich ich bis jetzt nicht in der Lage war, denselben ausführen zu lassen. Da ich mich durch Versuche von der Richtigkeit des angewendeten Princips

überzeugte, glaube ich behaupten zu dürfen, dafs die gröfseren Kosten der Anschaffung durch den gebotenen Vortheil aufgehoben werden:

Die Construction der Maschine ist aus der Zeichnung Fig. 4 zu ersehen. Die Rotation wird durch das Triebrad A hervorgebracht, das durch eine Saite die Spindel B in Bewegung setzt, deren Reibungskegel auf den auf einem 6eckigen Zapfen verschiebbaren und durch die starke Spiralfeder angedrückten Reibungskegel des Centrifugalapparates D wirkt und diesen in Rotation versetzt.

Die Blechbüchse befindet sich an der Spindel zwischen deren Unterstützungspunkten E und F. Dieselbe hat 3′ Durchmesser und wenigstens 6″ Höhe. Ihr Deckel ist in 3 Theile getheilt, von denen der mittlere A Fig. 5 fest ist, während die beiden anderen BB durch Charniere mit demselben verbunden, zurückgeschlagen werden können, wie Fig. 4 G zeigt. Die Kapseln für die Decantationsgefäfse sind auf dem Boden der Büchse angebracht, wie bei dem oben beschriebenen Apparat, die Filtrationsapparate J aber hängen frei in der Büchse an der horizontalen Querstange H Fig. 4, 5 und 6, welche 2 Fufs lang, in 3 Zoll weite Gabeln endet. Die Filtrationsapparate J Fig. 5 und 6 bestehen aus einem starken eisernen Gestell, welches oben in einem conischen Eisenring einen Glastrichter von 2 Zoll Durchmesser aufnehmen kann, während in die ebenfalls eiserne Kapsel ein niederes und weites Glasgefäfs so gestellt wird, dafs die kurze Röhre des Trichters in dasselbe mündet. In den Glastrichter kömmt der Trichter aus Drahtnetz mit Leinwand- und Papierfilter, welches, wie bei jeder Filtration, die Flüssigkeit aufnimmt. Der ganze Filtrationsapparat ist durch zwei Haken und Ringe so mit den Schenkeln der Gabel verbunden, dafs er in der Richtung des Radius der Büchse leicht aus der senkrechten in die horizontale Lage übergehen kann, oder auch sich ganz herausnehmen läfst.

Wird die Maschine in Bewegung gesetzt, so stellt sich der ganze Filtrationsapparat wagrecht und kehrt, sobald die Rotation aufhört, wieder in seine alte Lage zurück, ohne dafs auch nur ein Tropfen ausfliefst.

Es läfst sich also dieser Apparat zu allen oben angeführten Zwecken benutzen, und dürfte somit eine allgemeinere Anwendung verdienen.

Beitrag zur Kenntnifs der Quecksilberverbindungen der Alkaloïde;

von *Fr. Hinterberger* *).

---

5. *Narkotin-Quecksilberchlorid.*

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Narkotin, die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, mit einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen weifsen Niederschlag. Löst man diesen, nachdem man ihn im Wasserbade trocknete, in zwei Volumtheilen Alkohol, dem man einen Volumtheil concentrirte Salzsäure zugab, ohne zu erwärmen auf, giefst zu der klaren Lösung so lange in kleinen Portionen destillirtes Wasser, bis die bei jedem Zusatz von Wasser entstehende Trübung beim Umrühren nicht mehr verschwindet, und bringt nun diese geringe Trübung durch gelindes Erwärmen zum Schwinden, so scheidet sich die Quecksilberchloridverbindung vollkommen weifs und klein krystallisirt aus. Da die Verbindung in Wasser unlöslich ist, so kann sie damit zur Genüge ausgewaschen werden.

---

*) Fortsetzung der in diesen Annalen, Bd. LXXVII, S. 201 mitgetheilten Abhandlung (aus den Berichten der Wiener Academie VII, 432).

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Narkotin-Quecksilberchlorids ergab folgende Resultate : 0,6825 Grm. der Verbindung lieferten bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 1,092 Grm. Kohlensäure, 0,24 Grm. Wasser und 0,123 Grm. Quecksilber.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	43,64	44,15	C_{42}	252
Wasserstoff	39,06	3,86	H_{22}	22
Stickstoff	—	2,44	N	14
Sauerstoff	—	19,62	O_{14}	112
Quecksilber	18,02	17,52	Hg	100
Chlor	—	12,41	Cl_2	70,8
		100,00		570,8.

Aus diesen Zahlenwerthen ergiebt sich die Formel :

$$C_{42}\,H_{21}\,NO_{14} + H\,Cl + Hg\,Cl$$

d. i. 1 Aequivalent salzsaures Narkotin mehr 1 Aequivalent Quecksilberchlorid.

Herr Theodor Wertheim wies nach, dafs aufser dem schon lange bekannten Blyth'schen Narkotin noch zwei andere mit demselben homologe Basen vorkommen *). Er nennt die eine derselben, die durch den Ausdruck $C_{48}\,H_{27}\,NO_{14}$ bezeichnet wird, Propyl-Narkotin, weil sie bei der Temperatur von 200° C. mit Kalihydrat behandelt Propylamin giebt, die andere, die bei derselben Behandlung Methylamin giebt, und deren Formel $C_{44}\,H_{23}\,NO_{14}$ ist, Methyl-Narkotin, und glaubt das Blyth'sche Narkotin schon im voraus Aethyl-Narkotin nennen zu dürfen, da er sich für überzeugt hält, dafs dieses bei der Zersetzung durch Kalihydrat Aethylamin liefern wird.

Zieht man vom Methyl-Narkotin $C_2\,H_2$ ab, so bekommt man die Formel des von mir analysirten Narkotins :

---

*) Sitzungsberichte der Wiener Academie Band VI, Heft 1, S. 109.

$C_{44}\ H_{23}\ NO_{14}$ Methyl-Narkotin,
$C_2\ H_2$ — 2 Aequiv. Kohlenwasserstoff.

$C_{42}\ H_{21}\ NO_{14}$ Narkotin $\overset{+}{Narc.}$

In welcher interessanten Beziehung die verschiedenen bis jetzt bekannten, mit dem Blyth'schen Narkotin homologen Basen zu einander stehen, wird am besten aus folgendem Schema ersichtlich seyn.

Narkotin	$C_{42}\ H_{21}\ NO_{14} = \overset{+}{Narc.}$
Methyl-Narkotin	$C_{44}\ H_{23}\ NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 2\ C\ H$
Blyth'sches Narkotin (Aethyl-Narkotin)	$C_{46}\ H_{25}\ NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 4\ C\ H$
Propyl-Narkotin	$C_{48}\ H_{27}\ NO_{14} = \overset{+}{Narc.} + 6\ C\ H.$

Das mit $\overset{+}{Narc.}$ bezeichnete Narkotin unterscheidet sich von den andern 3 Basen, wie sich Ammoniak von Methylamin, Aethylamin und Propylamin unterscheidet.

Ammoniak	$= N\ H_3$
Methylamin	$= N\ H_3 + 2\ C\ H$
Aethylamin	$= N\ H_3 + 4\ C\ H$
Propylamin	$= N\ H_3 + 6\ C\ H.$

Ich verdanke diese Sorte Narkotin Hrn. Prof. Redtenbacher, welcher es aus der Fabrik des Hrn. Morson in London erhielt. Die Krystalle waren farblose Prismen von Rabenfederkielsdicke, hatten fast durchgehends eine Länge von einem halben Zoll und darüber, und waren mit glatten glänzenden Flächen versehen.

6. *Brucin-Quecksilberchlorid.*

Man erhält diese Verbindung, wenn man salzsaures Brucin in starkem Alkohol löst, und dazu eine concentrirte alkoholische Lösung von Sublimat gießt. Giebt man zu dem hierdurch entstandenen Magma von kleinen Krystallnadeln noch etwas Weingeist und concentrirte Salzsäure und erwärmt es gelinde, so

bekommt man eine klare Auflösung, aus der sich beim langsamen Abkühlen die Verbindung in ziemlich langen Nadeln, die vollkommen farblos sind, abscheidet. — Man wirft diese Krystalle auf ein Filter, wascht sie zuerst mit viel Wasser, dann mit starkem Alkohol und trocknet sie im Wasserbade.

Bei der Analyse ergab sich Folgendes :

0,4418 Grm. der Substanz gaben mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt 0,6371 Grm. Kohlensäure, 0,1593 Grm. Wasser und 0,123 Grm. Quecksilber.

Mithin sind in 100 Theilen enthalten :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	39,31	39,36	C_{46}	276
Wasserstoff	4,00	3,85	H_{27}	27
Stickstoff	—	3,99	N_2	28
Sauerstoff	—	9,12	O_8	64
Quecksilber	27,84	28,52	Hg_2	200
Chlor	—	15,16	Cl_3	106,2
		100,00		701,2

wonach sich die Formel für das Brucin - Quecksilberchlorid folgender Mafsen gestaltet :

$$C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8 + H\ Cl + 2\ Hg\ Cl,$$

d. i. ein Aeq. salzsaures Brucin, 2 Aeq. Quecksilberchlorid. Dieser Ausdruck bestätigt die Richtigkeit der Formel $C_{46}H_{26}N_2O_8$, die Dollfus und Anderson aus ihren Analysen von Brucinverbindungen ableiteten.

7. *Berberin - Quecksilberchlorid.*

Um diese Verbindung schön krystallisirt zu erhalten, bereitet man sich eine Lösung von Berberin in viel starkem Alkohol, säuert diese mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse an, und richtet sich ebenfalls eine alkoholische, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Quecksilberchlorid zurecht. Vermischt man beide Flüssigkeiten kochendheifs, so bleibt die Flüssigkeit

klar, während des Abkühlens aber scheidet sich nach kurzer Zeit die Verbindung in schönen, lebhaft gelbgefärbten, seidenglänzenden Nadeln ab. Man giefst nun die noch stark gelbgefärbte Mutterlauge von den Krystallen ab, und wascht sie zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser und zuletzt nochmals mit Weingeist. Das Berberin-Quecksilberchlorid ist luftbeständig, verändert sich nicht bei 100° C. und löst sich in sehr viel heifsem Wasser auf.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Verbindung ergab :

I. 0,6025 Grm. der Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 1,0408 Grm. Kohlensäure, 0,1915 Grm. Wasser und 0,1215 Grm. Quecksilber.

II. 0,8029 Grm. Substanz lieferten mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt 1,3865 Grm. Kohlensäure, 0,2645 Grm. Wasser und 0,1581 Grm. Quecksilber.

In 100 Theilen :

	gefunden		berechnet		
	I.	II.			
Kohlenstoff	47,10	47,09	47,740	C_{42}	252
Wasserstoff	3,53	3,66	3,599	H_{19}	19
Stickstoff	—	—	2,650	N	14
Sauerstoff	—	—	13,640	O_9	72
Quecksilber	20,17	19,69	18,950	Hg	100
Chlor	—	—	13,421	Cl_2	70,8
			100,000		527,8.

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel :

$$C_{42} H_{18} N O_9 + H Cl + Hg Cl.$$

Die Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Gehalte an Quecksilber veranlafste mich, dieses Berberin-Quecksilberchlorid nochmals umzukrystallisiren, um es so, wo möglich, ganz rein zu erhalten. Ich löste daher die Krystalle in heifsem destillirten Wasser auf, aus der Lösung fielen bald längere und

gröfsere Krystalle heraus, die aber eine andere Zusammensetzung hatten, wie nachstehende Analyse zeigt :

0,716 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,9898 Grm. Kohlensäure, 0,1847 Grm. Wasser und 0,2178 Grm. Quecksilber.

Mithin sind in 100 Theilen enthalten :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	37,700	37,990	C_{42}	252
Wasserstoff	2,866	2,865	H_{19}	19
Stickstoff	—	2,100	N	72
Sauerstoff	—	10,860	O_9	72
Quecksilber	30,42	30,160	Hg_2	200
Chlor	—	16,025	Cl_3	106,2
		100,000		663,2.

Es ist mithin diese Verbindung so zusammengesetzt :

$$C_{42} H_{18} NO_9 + H Cl + 2 Hg Cl.$$

Durch das Umkrystallisiren des Berberin-Quecksilberchlorids von der Zusammensetzung $C_{42} H_{18} NO_9 + H Cl + Hg Cl$ erhält man also eine Quecksilberverbindung, die auf ein Aequivalent salzsaures Berberin zwei Aequivalente Quecksilberchlorid enthält.

8. *Caffeïn-Quecksilberchlorid.*

Das Caffeïn hat bekanntlich schwache basische Eigenschaften und giebt mit Säuren wenig entschiedene Salze. Mit Platinchlorid geht seine salzsaure Lösung eine Doppelverbindung ein von der Zusammensetzung $C_{16} H_{10} N_4 O_4 + H Cl + Pt Cl_2$, diesem nach glaubte ich hoffen zu dürfen, eine ähnlich zusammengesetzte Quecksilberchloridverbindung darstellen zu können. Ich versetzte daher eine concentrirte weingeistige Lösung von Caffeïn mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, und fügte dazu eine wässerige Lösung von Sublimat. Es schieden sich sogleich eine solche Menge kleiner Krystallnadeln ab, dafs

die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrte. Durch gelindes Erwärmen lösten sich die Krystalle wieder und es schossen nun lange, seidenglänzende, theilweise sternförmig gruppirte Krystalle an. Sie wurden mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen und bei 100° C. getrocknet.

Die Analyse gab folgende Resultate : 0,7193 Grm. der Verbindung lieferten mit chromsaurem Bleioxyde verbrannt 0,5395 Grm. Kohlensäure, 0,1386 Grm. Wasser und 0,3065 Grm. Quecksilber.

Dieses macht in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	20,45	20,65	C_{16}	96
Wasserstoff	2,14	2,15	H_{10}	10
Stickstoff	—	12,08	N_4	56
Sauerstoff	—	6,88	O_4	32
Quecksilber	42,61	43,00	Hg_2	200
Chlor	—	15,24	Cl_2	70,8
		100,00		464,8.

Hieraus ergiebt sich Formel :

$$C_{16}\,H_{10}\,N_4\,O_4 + 2\ Hg\,Cl.$$

Es ist dies dieselbe Verbindung, wie sie Nicholson erhielt, indem er eine wässerige Caffeïnlösung mit Aetzsublimat versetzte.

Trotzdem, dafs ich die salzsaure Lösung von Caffeïn dem Quecksilberchlorid zur Verbindung darbot, bildete sich doch kein Salz in der Form, wie ich sie bei den andern Alkaloïden erhielt, dafs nämlich das salzsaure Alkaloïd mit dem Quecksilberchlorid sich zu einem Doppelsalze vereinigt hätte. Es war die Analyse des Caffeïn-Quecksilberchlorids für mich auch deshalb interessant, weil ich hierbei Gelegenheit hatte, zu erfahren, dafs Bunsen's Methode der Quecksilberbestimmung vor der von Nicholson angegebenen bezüglich der Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung den Vorzug verdiene.

Aus dem von mir analysirten Cinchonin-Quecksilberchlorid leitete ich die Formel C_{38} H_{22} N_2 O_2 + 2 H Cl + 2 Hg Cl ab, die der von Laurent angegebenen Platindoppelverbindung ganz analog ist. Ich krystallisirte das hierzu verwendete Cinchonin um und verwendete die zuerst herausgefallenen Krystalle, um daraus die Doppelverbindung darzustellen. Ich wurde hierzu durch die Abhandlung über das Cinchonin von Dr. Hlasiwetz veranlafst. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung des umkrystallisirten Cinchonins mit der alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid erstarrte nicht die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von kleinen Krystallnadeln, wie selbes bei der Bereitung des Chinchonin-Quecksilberchlorids aus käuflichem Cinchonin der Fall war, und es schieden sich selbst nach 24 Stunden keine Krystalle ab. Erst auf Zusatz von Wasser entstand ein weifser Niederschlag, der in der Kälte krystallinisch wurde. Die Analyse des so erhaltenen Cinchonin-Quecksilberchlorids brachte mich unterdessen zur Ueberzeugung, dafs ich es damals mit einem Gemenge aus den jüngst von Hlasiwetz im käuflichen Cinchonin aufgefundenen Körpern zu thun hatte.

Atropin-Quecksilberchlorid konnte ich nicht in einer für die Analyse passenden Form erhalten. Es giebt wohl salzsaures Atropin mit Quecksilberchlorid einen weifsen Niederschlag, dieser ballt sich aber bald zu einer pflasterartigen Masse zusammen. Es konnte dieser Uebelstand selbst dadurch nicht gehoben werden, dafs das Gemisch bei starker Abkühlung gemacht wurde.

Mehrere Versuche, die ich mit Atropin anstellte, brachten mich zur Ueberzeugung, dafs Planta in vollem Rechte sey, wenn er sagt, dafs die Atropinsalze sehr schwer krystallinisch zu erhalten sind. So gelang es mir nicht, Cyan-Atropin in krystallinischer Form darzustellen.

Leitet man in eine concentrirte alkoholische Lösung von

Atropin aus Cyan-Quecksilber entwickeltes Cyangas, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth, es zeigen sich aber keine Krystalle; selbst nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols erhält man nur eine syrupdicke rothe Flüssigkeit, die im Wasser unlöslich ist.

Eine wässerige Lösung von Bebeerin, die mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht ist, wird durch eine wässerige Lösung von Sublimat weifs gefällt. Dieser Niederschlag scheint sich beim Kochen mit Wasser zu zersetzen, indem sich der gröfste Theil als grüne harzartige Masse ausscheidet, die an das Gefäfs fest anklebt.

Ueber das Opianin und seine Verbindungen.

Es kommt dieses Alkaloïd im ägyptischen Opium vor. Die Sorte Opium ist trocken und enthält, wie schon Berthemot erwähnt, weniger Morphin als die übrigen im Handel vorkommenden Opiumarten. Berthemot giebt an, dafs diese Sorte mehr mit Narkotin gemischt und viel schwieriger zu reinigen sey. Herr Medicinalrath Merck wies im ägyptischen Opium wenig Morphin, aber viel Mekonsäure nach. Pereira bekam beim Ausziehen eines ägyptischen Opiums mit Wasser eine gelatinöse Lösung, die durch Coliren nicht klar erhalten werden konnte.

Herr Apotheker Kugler in Wien verarbeitete vor einigen Jahren eine grofse Quantität ägyptisches Opium auf Morphin in der Weise, dafs er das Opium mit Wasser auszog und die erhaltene Lösung mit Ammoniak versetzte. Den erhaltenen Niederschlag süfste er mit Wasser, dann mit Alkohol aus und trocknete ihn. Durch Lösen desselben in Alkohol und Entfärben mittelst Thierkohle erhielt er Morphinkrystalle, die aber untermischt waren mit einer Menge von Krystallen, die wie Narkotin aussahen. Beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol blieb das Morphin in der Lösung und heraus fielen die dem Narkotin ähnlichen Krystalle. Ich wies nun nach, dafs das von Hrn.

Kugler für Narkotin gehaltene Alkaloïd eine neue Basis sey und benannte es wegen der äufsern Aehnlichkeit mit Narkotin, das früher auch Opian genannt wurde, Opianin.

Es krystallisirt in langen farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden Nadeln, die vollkommen ausgebildet sind und nach der Messung meines Freundes Schabus dem orthotypen Systeme angehören.

Beim Fällen aus dem salzsauren Salze durch Ammoniak stellt es ein weifses zartes Pulver dar. Es ist geruchlos, hat in alkoholischer Lösung einen starken, anhaltend bitteren Geschmack und bleibt bei gewöhnlicher Temperatur so wie bei der Temperatur des Wasserbades unverändert. Es ist unlöslich in Wasser, nur in einer sehr grofsen Menge kochenden Weingeistes löst es sich auf; beim Erkalten krystallisirt es wieder vollständig heraus. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und wird, so wie auch seine gelösten Salze, durch fixe und flüchtige Alkalien in Form von weifsen Flocken gefällt. Das Opianin geht mit Platinchlorid und Sublimat krystallinische Doppelverbindungen ein. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst. Die Lösung in einer Schwefelsäure, der man Salpetersäure zusetzte, ist blutroth, wird aber nach einiger Zeit lichtgelb.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Opianins ergab Folgendes:

I. 0,612 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 1,4135 Grm. Kohlensäure und 0,3138 Grm. Wasser.

II. 0,6757 Grm. des Alkaloïdes gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas mit gleichzeitiger Anwendung der Luftpumpe 24 Cubik-Centimeter Stickgas. Die Temperatur des Sperrwassers war 14,8° C., der Barometerstand 750,5 Millimeter, die Temperatur des Quecksilbers 1,300° C.

III. 0,9197 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach der Dumas'schen Methode ohne Luftpumpe 35 Cubik-Centimeter Stickgas, bei der Temperatur des Sperrwassers 11,5° C., bei dem Barometerstande von 740,5 Millimeter, bei der Temperatur des Quecksilbers von 19,5° C.

Es sind demnach in 100 Theilen enthalten :

	gefunden			berechnet		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	62,99	—	—	63,06	C_{66}	396
Wasserstoff	5,698	—	—	5,73	H_{36}	36
Stickstoff	—	4,12	4,411	4,45	N_2	28
Sauerstoff	—	—	—	27,76	O_{21}	168
				100,00		628.

Hieraus ergiebt sich für das Opianin die Formel :

$$C_{66}\ H_{36}\ N_2\ O_{21}.$$

In der vorläufigen Notiz über dieses neue Alkaloïd gab ich für dasselbe die Formel $C_{66}\ H_{36}\ N\ O_{22}$ an; ich machte nämlich damals die Stickstoffbestimmung nach der Will-Varrentrapp'schen Methode und erhielt bei drei solchen Analysen Zahlenwerthe, die nahezu mit den berechneten 2,22 pC. Stickstoff übereinstimmten. Die Uebereinstimmung war aber nicht in dem Grade, wie ich es wünschte, trotzdem, dafs ich zu jeder Analyse fast 1 Gramme Substanz verwendete, wefshalb ich noch zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas' Methode machte.

Opianin-Quecksilberchlorid.

Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Opianin eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht ein voluminöser weifser Niederschlag. Löst man diesen, nachdem man ihn mit Wasser gewaschen und getrocknet hat, in einem Gemische von 2 Volumen Alkohol und einem Volumtheil concentrirter Salzsäure und setzt zu dieser Lösung in

kleinen Portionen Wasser, so entsteht bei jedem Zusatz von Wasser eine Trübung, die aber beim Umrühren wieder verschwindet. Durch vorsichtiges Zutröpfeln von Wasser gelangt man endlich dahin, dafs eine Trübung entsteht, die durch Umrühren der Flüssigkeit nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden kann, die aber sogleich weicht, wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt. Nach beiläufig 24 Stunden entstehen in der klaren Flüssigkeit Gruppen von concentrisch vereinigten Krystallnadeln, die sich von nun an immer vermehren. Da sie im Wasser und Alkohol schwer löslich sind, so können sie zur Genüge damit ausgewaschen werden.

Die Analyse der trockenen Substanz ergab Folgendes :

I. 0,8775 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxydes 0,1077 Grm. Quecksilber, 0,364 Grm. Wasser und 1,583 Grm. Kohlensäure.

II. 0,8749 Grm. Substanz gaben bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit reinem Aetzkalk 0,3305 Grm. bei 100° C. getrocknetes Chlorsilber.

Diese Werthe entsprechen in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	49,14	—	49,500	396 C_{66}
Wasserstoff	4,608	—	4,625	37 H_{37}
Stickstoff	—	—	3,500	28 N_2
Sauerstoff	—	—	21,000	168 O_{21}
Quecksilber	12,28	—	12,500	100 Hg
Chlor	—	9,310	8,875	71 Cl_2
			100,000	800.

Hieraus ergiebt sich für diese Verbindung die Formel :

$$C_{66}\ H_{36}\ N_2\ O_{21} + H\ Cl + Hg\ Cl.$$

Das salzsaure Opianin geht ferner eine Doppelverbindung mit Platinchlorid ein, die sich bei Ueberschufs von Platinchlorid

zersetzt und Producte liefert, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

Wirkung des Opianins.

Das Opianin ist ein Narkoticum, das, wie mich Versuche bis jetzt lehrten, dem Morphin der Wirkung nach gleich zu stehen scheint. Zu den vergleichenden Versuchen zwischen den Wirkungen beider Körper dienten zwei gleich grofse, ein halbes Jahr alte Hauskatzen; der einen gab ich 0,145 Grm. reinen Morphins, der anderen die gleiche Menge Opianin ein, worauf bei beiden dieselbe Wirkung eintrat. Nach 8 Minuten war die Pupille bei beiden so erweitert, dafs von der Iris fast nichts zu sehen war, die Pupille glänzte lebhaft, war grasgrün, die Augen waren starr. Anfangs gingen sie mit eingezogenem Schweife und aus dem Munde heraushängendem Schaume, ohne sich ein bestimmtes Ziel zu nehmen, herum, später wurden ihre Schritte unsicher, sie fingen an zu zittern, erbrachen sich, schleppten ihre hinteren Füfse nach, fingen an kläglich zu schreien und legten sich auf den stark aufgeblähten Bauch, meistens auf die linke Seite. Sie hörten nicht auf ihren Namen, dem sie sonst sogleich folgten, waren gegen vorgehaltenes Aetzammoniak unempfindlich und theilten nicht die Freude der anderen um sie herumspringenden jungen Katzen. Nach einer Stunde hatte sich die Katze, der ich Morphin eingab, etwas erholt und lief, als ich ihren sehr ausgedehnten Bauch befühlen wollte, schnell davon. Nach Verlauf eines Tages, während welchem sie keine Nahrung zu sich genommen hatten, waren beide wieder hergestellt. Am Menschen hatte ich noch nicht Gelegenheit, das Opianin zu versuchen. Bestätigt es sich, dafs jedes unter dem Namen ägyptisches Opium im Handel vorkommende Opium Opianin enthält, und hat sich das Opianin auch für den Menschen als ein Narkoticum erwiesen, so erscheint der Glaube unbegründet, dafs nasses sogenanntes smyrnaisches Opium wirksamer sey als das trockene ägyptische.

Untersuchungen über Asparaginsäure und Aepfelsäure;

von *L. Pasteur* *).

Pasteur hatte für die aus Asparagin durch die Einwirkung von Säuren oder Alkalien entstehende Asparaginsäure nachgewiesen **), dafs sie die Polarisationsebene des Lichtes dreht. Andrerseits hatte Dessaignes ***) gefunden, dafs aus dem sauren Ammoniaksalz der Aepfelsäure, der Fumarsäure und der Maleïnsäure durch Erhitzen auf 160 bis 200° und andauernde Behandlung des Rückstands mit Salpetersäure oder Salzsäure eine Säure gebildet wird, welche mit der Asparaginsäure gleiche Zusammensetzung zeigt, nur in einer andern Form krystallisirt, aber denen der gewöhnlichen Asparaginsäure ganz entsprechende Salze bildet. Dessaignes hielt die so entstandene Asparaginsäure mit der aus Asparagin dargestellten für identisch; ebenso J. Wolff †), welcher die Entstehung einer mit Asparaginsäure gleich zusammengesetzten Säure aus saurem äpfelsaurem Ammoniak bestätigte.

Der Umstand, dafs die aus Asparagin dargestellte Asparaginsäure die Polarisationsebene des Lichtes dreht, das saure fumarsaure Ammoniak aber auf diese keine Einwirkung ausübt, — die Erwägung, dafs es bisher noch nie gelungen ist, aus einer optisch unwirksamen Substanz eine optisch wirksame künstlich darzustellen — liefs Pasteur vermuthen, dafs die nach Dessaignes' Methode erhaltene s. g. Asparaginsäure

*) Im Ausz. aus Ann. chim. phys. [3] XXXIV, 30. Eine kurze Anzeige der oben ausführlicher mitgetheilten Entdeckungen Pasteur's wurde schon in diesen Annalen, Bd. LXXX, S. 151 f. gegeben.

**) Diese Annalen LXXX, 149.

***) Compt. rend. XXX, 324; XXXI, 432.

†) Diese Annalen LXXV, 293.

optisch unwirksam seyn möge. Bei einer genaueren Untersuchung dieser Substanz fand er seine Vermuthung in der That bestätigt. Er erkannte, dafs es zwei Varietäten von Asparaginsäure giebt, von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem optischem Verhalten; er bezeichnet dieselben als *optisch-wirksame* und *optisch-unwirksame Asparaginsäure.* Seine vergleichende Untersuchung dieser beiden Varietäten führte zu folgenden Resultaten.

Optisch-wirksame Asparaginsäure. Die aus dem Asparagin entstehende Asparaginsäure, krystallisirt $C_8 H_7 NO_8$, dreht in Kali, Natron oder Ammoniak gelöst die Polarisationsebene nach links, in Säuren gelöst hingegen nach rechts. Eine Lösung von 0,10875 Asparaginsäure auf 0,89125 Salzsäure von 9°,5 B, von 1,10904 spec. Gewicht, ergab $[\alpha] = + 27°,86$ *). 15,705 Grm. bei 11° gesättigter wässeriger Lösung liefsen 0,043 bei 100° getrockneter Asparaginsäure; oder 1 Theil wirksamer Asparaginsäure braucht 364 Theile Wasser von 11° zur Lösung. Die gesättigte Lösung wurde hier so erhalten, dafs man Wasser mit überschüssiger krystallisirter Säure an einem Ort von nahe constanter Temperatur einen Tag lang in Berührung liefs. Als eine heifs gesättigte Lösung erkaltet wurde, zeigte die von den gebildeten Krystallen abgegossene Mutterlauge eine andere Zusammensetzung; bei 6° waren darin auf 1 Theil Asparaginsäure 232 Theile Wasser enthalten; Pasteur nimmt in diesem Falle Uebersättigung der Lösung an. Das spec. Gewicht der krystallisirten Säure (in absolutem Alkohol bestimmt und auf

*) Ist ε die in der Gewichtseinheit einer Lösung enthaltene Gewichtsmenge der optisch-wirksamen Substanz, δ das spec. Gewicht der Lösung, l die Länge der angewendeten Beobachtungsröhre (das Decimeter als Einheit angenommen), α die Drehung, welche für die empfindliche oder Uebergangsfarbe beobachtet wurde, so nennt man nach Biot $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot \varepsilon \cdot \delta}$.

Wasser von 12°,5 bezogen) ergab sich = 1,6613. Die Krystalle selbst sind undeutliche Formen des rhombischen Systems, und haben gewöhnlich das Ansehen rectangulärer, an den Ecken abgestumpfter Blättchen.

Die nach Dessaignes' Methode bereitete *optisch-unwirksame Asparaginsäure* wirkt auf die Polarisationsebene nicht merklich ein; während eine Lösung von 7,898 Grm. wirksamer Säure in 95,122 schwacher Salpetersäure gelöst in einer Röhre von 500^mm^ Länge eine Drehung der Polarisationsebene um 13° bewirkte, zeigte eine Lösung von 10,353 Grm. unwirksamer Asparaginsäure in 87,047 Salpetersäure von 14° B gar keine Einwirkung. Bei 13°,5 braucht 1 Theil unwirksamer Säure 208 Theile Wasser zur Lösung (läfst man eine heifsgesättigte Lösung durch Abkühlung krystallisiren, so zeigt gleichfalls das flüssig Bleibende Uebersättigung). Das spec. Gewicht der unwirksamen Säure wurde = 1,6632 (Wasser von 12°,5 als Einheit) gefunden. Sie bildet monoklinometrische Krystalle, die immer sehr klein sind und manchmal ein linsenförmiges Ansehen haben; an ihnen ist ∞P : ∞P = 128° 28′ im klinodiagonalen Hauptschnitt, 0P : ∞P = 91° 30′, (P∞) : 0P = 131° 25′. Die Zusammensetzung der krystallisirten unwirksamen Säure ist dieselbe, wie die der krystallisirten wirksamen Asparaginsäure, wie auch schon Dessaignes gefunden; Pasteur erhielt von ersterer 35,6 pC. Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff, während die Formel $C_8 H_7 NO_8$ 36,0 pC. Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff verlangt.

Salzsaure Verbindungen der Asparaginsäuren. Die wirksame wie die unwirksame Asparaginsäure giebt nach dem Lösen in Salzsäure, Eindampfen der Lösung im Wasserbad und ruhigem Verdunstenlassen der concentrirten Lösung eine Verbindung mit Chlorwasserstoff; beide salzsaure Verbindungen haben, wie schon Dessaignes fand, dieselbe Zusammensetzung, aber verschiedene krystallinische Formen und verschiedenes Verhalten

zum polarisirten Licht. — Die salzsaure Verbindung der wirksamen Säure dreht die Polarisationsebene; ein Lösung von 0,05546 der Verbindung in 0,94454 Wasser, das mit wenigen Tropfen Salzsäure zur Verhütung der Ausscheidung von Asparaginsäure versetzt war, von 1,0274 spec. Gewicht bei 13°, ergab $[\alpha] = + 24°,43$. Die Krystalle dieser Verbindung zerfliefsen an der Luft, und zersetzen sich dabei unter Ausscheidung von Asparaginsäure. Ihre Form gehört dem rhombischen System an; es sind Prismen von etwa 90°, an welchen zwei gegenüberstehende Kanten stark abgestumpft sind, und die an den Enden durch (unter etwa 115° zusammenstofsende) Flächen eines rhombischen Sphenoïds (Tetraëders) begrenzt sind. Sie ergaben 20,5 pC. Chlor; die Formel $C_8 H_7 NO_8$, HCl verlangt 20,9 pC. Bei dem Auflösen der Krystalle in Wasser scheidet sich viel Asparaginsäure aus. — Die salzsaure Verbindung der unwirksamen Säure bildet Krystalle, die bei nicht zu hoher Temperatur luftbeständig sind. Diese gehören in das monoklinometrische Krystallsystem; sie zeigen die Formen $\infty P . \infty P \infty . - P . 0 P . + m P \infty$; $0 P : \infty P \infty = 119°45'$, $\infty P \infty : \infty P = 123°$. Die Krystalle haben gleichfalls die Zusammensetzung $C_8 H_7 NO_8$, HCl; sie ergaben 20,7 pC. Chlor. Auch bei dem Lösen dieser Krystalle in Wasser wird die Verbindung zersetzt, doch bleibt die dabei frei werdende unwirksame Asparaginsäure (welche leichter löslich ist, als die wirksame Asparaginsäure) ganz oder grofsentheils gelöst. — Die Verbindungen von Chlorwasserstoff mit wirksamer und mit unwirksamer Asparaginsäure verlieren beim Erhitzen bei derselben Temperatur Chlorwasserstoff und Wasser, und geben den, von Dessaignes entdeckten, unlöslichen Körper $C_8 H_4 NO_5$, dessen unten (S. 331) ausführlicher gedacht werden wird.

$$C_8 H_7 NO_8, HCl = HCl + 3 HO + C_8 H_4 NO_5.$$

Natronverbindungen der Asparaginsäure. Werden die wirksame und die unwirksame Asparaginsäure mit Natron neu-

tralisirt und die Flüssigkeiten langsam verdunstet, so bilden sie neutrale Salze von gleicher Zusammensetzung und gleichem chemischem Verhalten, die aber verschiedene Krystallform besitzen. — Das Natronsalz der wirksamen Säure krystallisirt im rhombischen System; es bildet nadelförmige, stark gestreifte Prismen, welche an den Enden durch (unter etwa 106° zu einander geneigte) Flächen eines Sphenoïds (Tetraëders) begrenzt sind; die 4 Flächen des letzteren sind entweder allein vorhanden oder doch stark vorherrschend vor den 4 Flächen des entgegengesetzten Sphenoïds, welches mit dem vorhergehenden im Gleichgewicht die Form einer rhombischen Pyramide darstellen würde. 100 Wasser lösen bei 12°,2 89,194 dieses Natronsalzes. Eine Lösung von 0,13403 Natronsalz in 0,86597 Wasser, von 1,12135 spec. Gewicht bei 12°, ergab [α] = — 2°,23. — Das Natronsalz der unwirksamen Asparaginsäure bildet monoklinometrische Krystalle, $\infty P . \infty P \infty . 0P . +P$; $0P : \infty P \infty = 144° 46'$, $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 51° 38', $+P : +P$ = 112° 53'; Zwillingsbildung ist häufig, mit der Zusammensetzungsfläche $\infty P \infty$. 100 Wasser lösen bei 12°,5 83,8 dieses Natronsalzes.

Silberoxydsalze der Asparaginsäuren. Wird wirksame Asparaginsäure in überschüssigem Ammoniak gelöst und salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag bei dem Umrühren wieder auf; nach Zusatz einer gröfseren Menge von salpetersaurem Silberoxyd, und wenn die Flüssigkeiten nicht allzu verdünnt sind, bleibt der Niederschlag, er ist weifs und amorph. Aus der davon getrennten Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit krystallinische kugelförmige Aggregate aus, von derselben Zusammensetzung wie der amorphe Niederschlag. Das bei 100° getrocknete Silbersalz ergab 62,1 pC. Silber; die Formel $C_8 H_5 NO_6, 2 AgO$ verlangt 62,2 pC. 1,1925 Silbersalz ergaben nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff 0,453 Asparaginsäure;

nach der Formel berechnen sich 0,457. Das krystallisirte, nur zwischen Fliefspapier ausgeprefste und dann bei gewöhnlicher Temperatur während 24 Stunden getrocknete Silbersalz ergab in zwei Analysen 60,7 und 60,8 pC. Silber; der Formel $C_8 H_6 NO_7$, 2 AgO entsprechen 60,7 pC. Pasteur läfst es unentschieden, ob in dem letztern, nicht bei 100° getrockneten Salz 1 Aeq. Wasser mechanisch zurückgehalten oder chemisch gebunden war. — Die unwirksame Asparaginsäure verhält sich wie die wirksame; in der ammoniakalischen Lösung bringt salpetersaures Silberoxyd einen zuerst sich wieder auflösenden, dann bleibenden Niederschlag hervor, und aus der davon getrennten Flüssigkeit scheiden sich später kugelförmige Krystallmassen, bei 100° getrocknet gleichfalls $C_8 H_5 NO_6$, 2 AgO, aus; es wurden darin 62,3 pC. Silber gefunden.

Bleioxydsalze der Asparaginsäuren. Das Natronsalz der unwirksamen Asparaginsäure giebt auf Zusatz einer mit Ammoniak versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen käsigen Niederschlag; wird das Filtrat mit viel Wasser verdünnt, so scheiden sich aus ihm nach zwei bis drei Tagen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche zu kugelförmigen, sehr harten Massen von strahliger Structur vereinigt sind. Dieses Salz verliert bei 100° Nichts an Gewicht, und hat die Zusammensetzung $C_8 H_6 NO_7$, 2 PbO, welcher Formel 64,3 pC. Bleioxyd entsprechen; der Versuch ergab 63,9 pC. Die Formel $C_8 H_5 NO_6$, 2 PbO verlangt 66,1 pC. — Das Natronsalz der wirksamen Asparaginsäure zeigt mit ammoniakalischer Lösung von essigsaurem Bleioxyd ähnliche Erscheinungen, wie das Natronsalz der unwirksamen Asparaginsäure; es bildet sich ein weicher Niederschlag und bei ruhigem Stehen bilden sich dann Krystalle, welche zu harten strahligen Warzen vereinigt sind. Nach Pasteur bestehen diese Krystalle aus einem eigenthümlichen basischen essigsauren Bleioxyd, welches 65 pC. Bleioxyd

enthalte; zuerst hatte er dieselben für asparaginsaures Bleioxyd gehalten.

Pasteur läfst die Frage unentschieden, ob die Asparaginsäure als einbasische oder als zweibasische Säure zu betrachten sey. Nach Laurent's Ansichten müfste die Asparaginsäure, sofern sie die Aminsäure der zweibasischen Aepfelsäure ist, einbasisch seyn. Pasteur giebt indefs an, die Asparaginsäure sey nicht die wahre Aminsäure der Aepfelsäure, und das Asparagin nicht das wahre Amid der letztern; er beruft sich zum Beweise auf Untersuchungen von Demondesir, die indefs noch nicht veröffentlicht sind *).

Piria hatte entdeckt, dafs durch Einwirkung von Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, auf Asparagin und Asparaginsäure Aepfelsäure gebildet wird. Indem Pasteur diese Operation mit optisch-wirksamer und mit optisch-unwirksamer Asparaginsäure wiederholte, fand er, dafs die erstere *optisch-wirksame Aepfelsäure* giebt, die mit der gewöhnlichen Aepfelsäure vollkommen übereinstimmt; die optisch-unwirksame Asparaginsäure giebt hingegen in ganz gleicher Weise eine Säure von der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften der Aepfelsäure, welche aber nicht im Geringsten die Polarisationsebene des Lichtes dreht.

Pasteur bezeichnet die letztere Varietät der Aepfelsäure als *optisch-unwirksame Aepfelsäure*. Diese ist leicht löslich in Wasser; ihre syrupdicke Lösung wird in der Ruhe zu einer weifsen, aus krystallinischen Warzen bestehenden Masse; und zwar krystallisirt die unwirksame Aepfelsäure leichter, als die wirksame (gewöhnliche), weil erstere weniger löslich und nicht

---

*) Demondesir gab im Gegentheil früher an (diese Annalen LXXX, 303), das künstlich dargestellte Amid der Aepfelsäure scheine von dem Asparagin nicht verschieden zu seyn.

zerfliefslich ist. Die unwirksame Säure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die wirksame; die erstere ergab (krystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet) 35,76 pC. Kohlenstoff und 4,65 Wasserstoff, während die Formel $C_8 H_4 O_8$, 2 HO 35,82 pC. Kohlenstoff und 4,48 Wasserstoff verlangt. Die wirksame (gewöhnliche) Aepfelsäure beginnt bei 100° zu schmelzen und bei 140° sich zu zersetzen; die unwirksame Säure fängt erst bei 133° an zu schmelzen und bei 150° sich zu zersetzen.

Saure Ammoniaksalze der Aepfelsäuren. Das Salz der wirksamen (gewöhnlichen) Aepfelsäure krystallisirt im rhombischen System, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty : \frac{1}{2} \breve{P} \infty$; $\infty P : \infty P = 71° 36'$, $\frac{1}{2} \breve{P} \infty : \frac{1}{2} \breve{P} \infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 137° 35', $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty$ in demselben Hauptschnitt = 104° 36'; manchmal zeigen sich hemiëdrische Flächen, einem Sphenoïd $\frac{P}{2}$ zugehörig. Das spec. Gewicht des Salzes, gegen Wasser von 12°,5 als Einheit, wurde = 1,5500 gefunden. 100 Wasser lösen bei 15°,7 32,15 Salz. Die Lösung dreht die Polarisationsebene *). Wird dieses Salz im Oelbad auf 160 bis 200° erbitzt, so verwandelt es sich in eine wenig lösliche Substanz, deren Zusammensetzung durch die der Asparaginsäure *minus* Wasser, $C_8 H_4 NO_5 = C_8 H_7 NO_8 - 3 HO$, gegeben ist.

	Berechnet $C_8 H_4 NO_5$	Gefunden (bei 100° getr.)
Kohlenstoff	45,29	45,57
Wasserstoff	3,77	3,87
Stickstoff	13,20	13,22
Sauerstoff	37,74	37,34
	100,00	100,00.

Die Zersetzung des sauren äpfelsauren Ammoniaks wird dargestellt durch das Schema :

$$N H_4 O, HO, C_8 H_4 O_8 = C_8 H_4 NO_5 + 5 HO.$$

*) Vergl. diese Annalen LXXX, 149.

Doch entweicht mit dem Wasser auch Ammoniak, und im Rückstand sind auch Fumarsäure, Maleïnsäure, wirksame und unwirksame Aepfelsäure enthalten, die durch Wasser ausgezogen werden können. Die ganze Menge der Verbindung C_8 H_4 NO_5, welche nach obigem Schema aus saurem äpfelsaurem Ammoniak entstehen kann, erhält man aber, wenn man letzteres erst mit Ammoniak befeuchtet und dann auf 200° erhitzt; der hier bleibende Rückstand giebt fast Nichts an Wasser ab.

Das saure Ammoniaksalz der unwirksamen Aepfelsäure bildet zweierlei Krystalle. Bei dem Verdunsten der Lösung scheiden sich zuerst Krystalle aus, welche die Zusammensetzung, die Form und die Spaltbarkeit (nach ∞ P) des Salzes der wirksamen Aepfelsäure haben; nur fehlen an ihnen die hemiëdrischen Flächen. Bei ruhigem Stehen der von diesen Krystallen getrennten Mutterlauge bilden sich darin bald grofse harte durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung N H_4 O, HO, C_8 H_4 O_8 + 2 HO (welche also 2 HO mehr enthalten, als das saure Ammoniaksalz der gewöhnlichen Aepfelsäure):

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	28,4	28,3	28,2
Wasserstoff	6,5	6,4	6,4.

Diese letzteren Krystalle sind monoklinometrisch, mit den Flächen ∞P . (∞ P n) . (P ∞); ∞ P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt 124° 39′, (∞ P n) : ∞ P = 149° 33′, (P∞) : (P ∞) im klinodiagonalen Hauptschnitt = 127° 20′, (P ∞) : ∞ P = 85° 22′ und 119° 22′, Winkel der geneigten Axen = 110° 56′. In der Wärme erleidet dieses Salz eine ähnliche Veränderung, wie das saure Ammoniaksalz der wirksamen Aepfelsäure. — Werden diejenigen sauren Ammoniaksalze der beiden Varietäten der Aepfelsäure, welche gleiche Form und Zusammensetzung besitzen, in demselben Oelbad erwärmt, so zeigen sie bei Temperaturen, die nur um wenige Grade von

einander verschieden sind, dieselben Veränderungen : Verlust an Wasser und Ammoniak und Bildung der unlöslichen Substanz $C_8 H_4 NO_5$.

Neutrale Kalksalze der Aepfelsäuren. — Wird eine wässerige Lösung der unwirksamen Aepfelsäure mit Kalkwasser neutralisirt, so entsteht kein Niederschlag; auf Zusatz von Alkohol bilden sich weifse amorphe Flocken von neutralem Kalksalz. Bei dem Kochen jener neutralisirten wässerigen Lösung bildet sich bald ein körnig-krystallinischer Niederschlag $C_8H_4O_8$, 2 CaO, welcher in kaltem oder heifsem Wasser nur wenig löslich ist. Wird eine Lösung des sauren Ammoniaksalzes der unwirksamen Säure mit einem löslichen Kalksalz und überschüssigem Ammoniak versetzt, so entsteht nicht sofort ein Niederschlag, aber nach vierundzwanzig Stunden bilden sich durchsichtige, gewöhnlich warzenförmig vereinigte Krystalle $C_8 H_4 O_8$, 2 CaO + 5 HO. Die unwirksame Säure verhält sich also in diesen Beziehungen ganz wie die wirksame (gewöhnliche) Aepfelsäure.

Saure Kalksalze der Aepfelsäuren. — Aus der Lösung des neutralen Kalksalzes der wirksamen (gewöhnlichen) Aepfelsäure in verdünnter Salpetersäure setzen sich schöne durchsichtige Krystalle des sauren Kalksalzes ab. Diese gehören dem rhombischen Systeme an, und zeigen die Flächen $\infty P . \infty \bar{P} n . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . m \breve{P} \infty$; $\infty P : \infty P = 93^\circ 26'$, $\infty P : \infty \bar{P} n = 162^\circ 14'$, $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 133^\circ 17'$, $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 136^\circ 33'$, $\breve{P} \infty : m \breve{P} \infty = 163^\circ 30'$; manchmal zeigen sich auch hemiëdrische Flächen, einem Sphenoïd zugehörig, welches sich von einer secundären Pyramide ableitet. — Das in derselben Weise bereitete saure Kalksalz der unwirksamen Säure zeigt dieselbe Krystallform und Spaltbarkeit (nach $\infty \breve{P} \infty$), wie das der wirksamen Säure, aber nie die hemiëdrischen Flächen.

Bleioxydsalze der Aepfelsäuren. — Das Bleioxydsalz der unwirksamen Aepfelsäure verhält sich dem der wirksamen (gewöhnlichen) sehr ähnlich; im Augenblick seiner Fällung ist es amorph, aber der Niederschlag wird allmälig krystallinisch, doch langsamer als diefs bei dem Bleioxydsalz der gewöhnlichen Aepfelsäure der Fall ist. Wie das letztere, schmilzt auch das Bleioxydsalz der unwirksamen Säure in siedendem Wasser und löst sich darin theilweise auf; aus der erkalteten und ruhig stehenden Lösung scheidet es sich allmälig als amorpher Niederschlag ab, welcher nur langsam krystallinisch wird, während aus der ebenso bereiteten Lösung des Bleioxydsalzes der wirksamen (gewöhnlichen) Aepfelsäure sich dieses unmittelbar krystallinisch abscheidet. Im krystallisirten Zustand hat das Bleioxydsalz der unwirksamen wie das der wirksamen Aepfelsäure die Zusammensetzung $C_8 H_4 O_8$, 2 PbO + 6 HO.

Wird eine mit Ammoniak versetzte Lösung eines Salzes von wirksamer oder von unwirksamer Aepfelsäure mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so ist der Niederschlag in beiden Fällen ein wasserfreies basisches Salz, $C_8 H_4 O_8$, 4 PbO (diese Formel verlangt 79,4 pC. Bleioxyd; das mit unwirksamer Säure bereitete Salz ergab 79,1, das mit wirksamer Säure bereitete, wohl mit essigsaurem Bleioxyd verunreinigte, nur 77,4 und in einem andern Falle 74,5 pC.). Dieses basische Salz wird nicht mit der Zeit krystallinisch und schmilzt nicht in siedendem Wasser; in mit Essigsäure angesäuertem Wasser schmilzt es unter beträchtlicher Volumsverminderung.

Pasteur erörtert weiter noch die Gründe, welche die Annahme unzulässig machen, die optisch-unwirksamen Varietäten von Asparaginsäure und Aepfelsäure seyen Verbindungen äquivalenter Gewichtsmengen einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Säure. Für die unwirksame Traubensäure hatte Pasteur in der That eine solche Zusammensetzung nach-

gewiesen *), aber bei der unwirksamen Asparaginsäure und der Aepfelsäure ist eine solche Zusammensetzung einerseits nicht bewiesen, und andererseits unwahrscheinlich, sofern man dann auch für die Fumarsäure und die Maleïnsäure, aus welchen diese Säuren hervorgebracht werden können, sehr complicirte Zusammensetzung ohne weitere Rechtfertigung annehmen müfste.

Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure;

von *Max. Schaffner*,

Assistent am chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe.

Der sinnreiche Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure der Herrn Will und Fresenius gab mir die Idee zu nachstehender Modification desselben, deren Construction erlaubt, den Apparat auf einer feinen chemischen Wage mit gewöhnlicher Belastungsfähigkeit wiegen zu können, und wodurch die Möglichkeit gegeben ist, kohlensaure Salze nach dieser Methode mit grofser Genauigkeit zu analysiren, auch wenn nur ganz geringe Mengen zu Gebote stehen, indem selbst 0,30 Gramm vollkommen ausreichen.

Figur 7 der Tafel zeigt den Apparat in natürlicher Gröfse.

A ist eine unten zugeschmolzene Röhre, in welche die abgewogene Menge des zu untersuchenden kohlensauren Salzes kömmt (die Wägung geschieht im Röhrchen selbst). Nach dem

---

*) Diese Annalen LXXII, 164.

Wiegen wird die Substanz mit etwas Wasser befeuchtet und die Röhre durch den Kork c geschlossen, der doppelt durchbohrt ist, zur Aufnahme der beiden Röhren g und r. — Die Röhre g geht durch den Kork d, der zum Verschlufs der Röhre B dient. B ist eine gewöhnliche Probirröhre, die so weit mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, wie in der Zeichnung angegeben ist.

Die Röhre g kann durch ein Kautschukröhrchen k, in welchem sich ein Glasstäbchen s befindet, geschlossen werden; durch den Kork d geht ferner die Röhre i, um der sich entwickelnden Kohlensäure den Ausgang zu gestatten.

Durch das Häkchen h kann der Apparat unmittelbar an den Wagbalken gehängt werden.

Nachdem der Apparat auf diese Weise hergerichtet und gewogen ist, wird durch i etwas Luft ausgesaugt, die Schwefelsäure steigt durch die Röhre r zu der Substanz, die Kohlensäureentwickelung beginnt und das Gas wird durch die concentrirte Schwefelsäure getrocknet. — Wenn die Kohlensäureentwickelung beendigt ist, zieht man das Glasstäbchen s aus der Röhre k und saugt bei i, um alle Kohlensäure aus dem Apparat zu entfernen; derselbe wird nun wiederum gewogen und wie gewöhnlich die Kohlensäure aus der Gewichtsdifferenz bestimmt. Der ganze Apparat ist leicht anzufertigen; stehen einem keine feinen Glasröhrchen zu Gebote, so kann man sich dieselben leicht dadurch verschaffen, dafs man dickere Röhren auf einer guten Glasbläserlampe auszieht.

Ueber eine neue Zwillingsbildung des Glimmers;

von Dr. *Ettling*.

In einer sehr interessanten Abhandlung hat Sénarmont *) gezeigt, dafs bei optisch zweiaxigen und mit einander isomorphen Salzen die Ebene der optischen Axen in dem einen Salze die Lage der längeren Diagonale des basischen Hauptschnitts haben kann, während sie in dem andern die Lage der kürzeren Diagonale hat. Er zeigte ferner, dafs sich beim Zusammenkrystallisiren solcher Salze die entgegengesetzten optischen Eigenschaften durch eine Art von gegenseitiger Concession in der Weise verändern, dafs nur die optischen Axen der in dem gemischten Krystalle vorherrschenden chemischen Verbindung bleiben, jedoch ihre Winkel dabei verkleinern, so dafs beim Zusammenkrystallisiren gewisser, einander optisch äquivalenter Quantitäten von beiden Salzen Krystalle entstehen, welche nur eine einzige optische Axe zu haben scheinen.

Später wies Sénarmont **) dieses Verhältnifs auch bei den Glimmern nach. Unter 57 Krystallen von verschiedenen Fundorten waren 33, bei denen die Ebene der optischen Axen die Lage der längeren Diagonale des basischen Hauptschnitts, und 24, bei denen sie die Lage der kürzeren Diagonale hatte. Die scheinbaren Winkel der optischen Axen selbst schwankten zwischen 1° und 77°.

Bei vielen Glimmern fand Sénarmont, wie diefs auch schon W. Blake ***) bei einem von ihm als Clinochlor bezeichneten chromhaltigen Glimmer aus Pennsylvanien beobachtete, zwei oder drei Ebenen optischer Axen in einem und demselben

*) Annales de chimie et de physique [3] XXXIII, 391.

**) Annales de chimie et de physique [3] XXXIV, 171.

***) Sillim. Americ. Journ. [2] XII, 339. (Siehe auch ibid. p. 6.)

Krystalle, welche Ebenen sich unter Winkeln von 60° oder nahe 60° kreuzten. Sénarmont betrachtet defshalb solche Krystalle als Zwillinge oder Drillinge, nach dem Gesetze der Arragonitzwillinge gebildet, und hält überhaupt alle Glimmer für rhombisch, weil sonst die Spaltungsrichtungen nach 0 P der Zwillinge nicht, wie er es beobachtete, genau in Eine Ebene fallen könnten.

In einer aus einem solchen Zwillinge gespaltenen Platte bemerkte Sénarmont eine kleine Stelle, welche im Polarisationsapparate bei allen Drehungen farbig blieb. Er schlofs hieraus, dafs an dieser Stelle Blättchen verschiedener Individuen um 60° verdreht *übereinander* gelagert seyn müfsten, und dafs demnach beim Glimmer aufser den Zwillingen nach ∞ P auch solche vorkämen, welche mit ihren Endflächen verwachsen sind.

Ich bin im Stande, den vollen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht zu liefern. Bei der Untersuchung einer Platte des bekannten durchsichtigen nelkenbraunen Glimmers vom Richtplatz bei Aschaffenburg fand ich vier prachtvolle Ringsysteme, deren Ebenen sich unter 60° oder sehr nahe 60° schneiden.

Fig. 8 der Tafel stellt die ungefähr einen Millimeter dicke Platte in natürlicher Gröfse dar. In den Rändern a b c erkennt man leicht die Umrisse eines regelmäfsigen Sechsecks, dessen Mittelpunkt bei k liegt. Die Linien e d d stellen ziemlich deutliche Spaltungsrichtungen dar, welche den Flächen eines rhombischen Prismas ∞ P̆ 2 entsprechen würden, wenn man die Rhomben A B C D oder A′ B′ C′ D′ als Basen eines Prismas ∞ P be- trachtet. Parallel mit den Seiten des Sechsecks zeigt die Platte (bei f und g) sehr feine, unter sich genau parallele Streifen, welche sich unter 60° in einer von i nach k (also parallel mit den Seiten eines der beiden Rhomben A B C D und A′ B′ C′ D′) gehenden, etwas hin und her gebogenen Linie schneiden. Bei l zeigen sich Spuren einer dritten Streifung. — Auf jedem System

dieser Streifen steht eine Axenebene rechtwinklig, von denen die eine o o hinsichtlich ihrer Richtung der Makrodiagonale des Rhombus A B C D, die andere der Makrodiagonale von A′ B′ C′ D′ entspricht. Es ist hiernach gewifs, dafs in der Glimmertafel Blättchen von zweierlei sich unter Winkeln von 60° oder nahe 60° kreuzenden Individuen übereinander liegen.

Jeder Zweifel hieran mufste schwinden, als eine gleich dicke Platte nach ihrer Hauptspaltungsrichtung in der Mitte getheilt in zwei Hälften zerfiel, wovon jede einzelne nur zwei Ringsysteme zeigt, deren Ebene in der einen Hälfte wie o o, in der andern wie o′ o′ liegen und aufeinandergelegt wieder die vier ursprünglichen Ringsysteme zeigen *). — Durch Uebereinanderlegen zweier gleich dicken einfachen Glimmertafeln, etwa von sibirischem Glimmer, unter Winkeln ihrer Axenebenen = 60°, läfst sich die Erscheinung leicht hervorbringen. Den scheinbaren Winkel zweier zusammengehöriger Ringsysteme fand ich annähernd = 65° 30′.

Untersuchung der Blätter der Rubia tinctorum;

von Dr. *Erwin Willigk* **).

Aus Anlafs von Rochleder's Untersuchung der Wurzel der *Rubia tinctorum*, habe ich in seinem Laboratorium, und

---

*) Jede einzelne Platte zeigte noch beide Systeme von Streifen, woraus hervorgeht, dafs die Grenzlinie der Streifung nicht einer Zusammensetzungsfläche entspricht, sondern dafs jede Platte ein Theil eines einfachen Krystalls ist.

**) Aus dem Januarhefte des Jahrganges 1852 der Sitzungsberichte der mathemat.-naturwissenschaftlichen Classe der Academie der Wissenschaften zu Wien [VIII. Bd., S. 18] mitgetheilt.

unterstützt durch seinen gütigen Rath, die Blätter dieser Pflanze in Arbeit genommen und lege in den folgenden Zeilen die Resultate dieser Untersuchung vor.

Ich fand, nebst geringen Mengen von Kalk, Bittererde und Phosphorsäure, Schwefelsäure, eine eisengrünende Gerbsäure, Citronensäure und Rubichlorsäure.

Gerbsäure (Rubitannsäure).

Eine Portion trockenen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die colirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der mifsfarbige Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt und der unlösliche Theil von der Flüssigkeit abfiltrirt.

Das in Essigsäure gelöste Salz wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gewaschen, unter Alkohol 0,83 mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit wurde vom Schwefelblei abfiltrirt und nach Verjagung des Alkohols mit viel Wasser gemischt, mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt; der Niederschlag wurde abermals mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, im Wasserbade eingedampft.

Die Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine schöngrüne, mit Ammoniak eine rothbraune Färbung.

Die Säure wurde im Vacuum getrocknet; sie war sehr hygroscopisch.

Auf diese Weise dargestellt, hinterläfst die Säure noch geringe Mengen von Kalk und Bittererde.

Die Analyse ergab, nach Abzug des unverbrennlichen Rückstandes, folgende Resultate :

0,208 Grm. Substanz gaben 0,328 Grm. Kohlensäure und 0,1105 Grm. Wasser.

Dies, auf 100 berechnet, giebt folgende Zusammensetzung :

				berechnet	gefunden
28	Aeq.	Kohlensoff	168	42,96	43,00
23	„	Wasserstoff	23	5,88	5,89
25	„	Sauerstoff	200	51,16	51,11
			391	100,00	100,00

$$C_{28}\ H_{23}\ O_{25} = 2\ (C_{14}\ H_{11}\ O_{12}) + HO,$$

oder im Einklange mit den nachfolgenden Bleisalzen :

$$2\ (C_{14}\ H_{8}\ O_{9}) + 7\ Aq.$$

Ein Bleisalz der Gerbsäure wurde auf folgende Weise erhalten.

Eine Portion frischen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der braun gefärbte Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Essigsäure digerirt. Die essigsaure Lösung, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt, wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag von der Flüssigkeit abfiltrirt mit Wasser gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbliche Niederschlag mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate :

0,471 Grm. Substanz gaben 0,199 Grm. Kohlensäure und 0,065 Grm. Wasser.

0,397 Grm. Substanz gaben 0,296 Grm. Bleioxyd.

Dies entspricht, auf 100 berechnet, folgender Zusammensetzung :

				berechnet	gefunden
70	Aeq.	Kohlenstoff	420,00	11,71	11,50
50	„	Wasserstoff	50,00	1,39	1,42
55	„	Sauerstoff	440,00	12,26	12,34
24	„	Bleioxyd	2677,44	74,64	74,74
			3587,44	100,00	100,00.

Eine einfachere Formel, die ebenfalls sehr nahe mit dem Ergebnisse der Analyse übereinstimmt, ist

$$C_{14}\,H_{10}\,O_{11},\ 5\,PbO = C_{14}\,H_{8}\,O_{9},\ 3\,PbO + 2\,(PbO,\,HO).$$

Ein zweites Bleisalz wurde folgenderweise dargestellt: Eine Portion frischen Krautes wurde mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit verdünnter Essigsäure digerirt.

Die essigsaure Lösung wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbe Niederschlag im Vacuum getrocknet.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1775 Grm. Substanz gaben 0,130 Grm. Kohlensäure und 0,035 Grm. Wasser.

0,1815 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. Bleioxyd.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

			berechnet	gefunden
56 Aeq.	Kohlenstoff	336,00	20,13	19,97
33 „	Wasserstoff	33,00	1,98	2,19
37 „	Sauerstoff	296,00	17,73	17,79
9 „	Bleioxyd	1004,04	60,16	60,05
		1669,04	100,00	100,00

$$C_{56}\,H_{33}\,O_{37} + 9\,PbO = 4\,(C_{14}\,H_{8}\,O_{9},\ 2\,PbO) + (PbO,\,HO).$$

Ein drittes Bleisalz wurde erhalten, indem eine Portion trockenen Krautes ausgekocht und die filtrirte Flüssigkeit so lange mit essigsaurem Bleioxyde versetzt wurde, bis eine Probe des Niederschlages in Essigsäure vollkommen löslich war; die Flüssigkeit wurde nun von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und vollständig ausgefällt.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, hierauf mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt; der gelbe Niederschlag, bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,432 Grm. Substanz gaben 0,234 Grm. Kohlensäure und 0,0635 Grm. Wasser.

0,509 Grm. Substanz gaben 0,3495 Grm. Bleioxyd.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung :

				berechnet	gefunden
28	Aeq.	Kohlenstoff	168,00	14,79	14,74
19	„	Wasserstoff	19,00	1,67	1,63
21	„	Sauerstoff	168,00	14,79	14,97
7	„	Bleioxyd	780,92	68,75	68,66
			1135,92	100,00	100,00

$C_{28} H_{19} O_{21} + 7 PbO = 2 (C_{14} H_8 O_9, 2 PbO) + 3 (PbO, HO)$.

Citronensäure.

Die Anwesenheit der Citronensäure wurde auf folgende Weise nachgewiesen :

Nachdem der Auszug des frischen Krautes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt war, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Bleioxyde versetzt, der auf einem Filter gesammelte Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, hierauf unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure digerirt, um die letzten Spuren von Gerbsäure zu entfernen.

Der in der Essigsäure gelöste Theil wurde von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirt, dieser mit Wasser gewaschen und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade stark eingedampft und hierauf unter die Glocke der Luftpumpe gestellt.

Nach einiger Zeit setzten sich in der syrupdicken Flüssigkeit Krystalle an, die ganz das Ansehen der krystallisirten Citronensäure hatten. Es wurde die ganze Masse mit Alkohol von 98 pC. versetzt, von dem geringen unlöslichen Rückstande abfiltrirt und mit alkoholischer Bleizuckerlösung heifs gefällt.

Der Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet; er gab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,175 Grm. Substanz gaben 0,109 Grm. Kohlensäure und 0,023 Grm. Wasser.

0,1955 Grm. Substanz gaben 0,1155 Bleioxyd.

Auf 100 berechnet entspricht dies folgender Zusammensetzung :

				berechnet	gefunden
48	Aeq.	Kohlenstoff	288,00	16,94	16,96
24	„	Wasserstoff	24,00	1,41	1,45
48	„	Sauerstoff	384,00	22,59	22,51
9	„	Bleioxyd	1004,04	59,06	59,08
			1700,04	100,00	100,00

$$C_{48} H_{24} O_{48} + 9 PbO = 4 (C_{12} H_5 O_{11} + HO) + 9 PbO.$$

Nach Abzug des Bleioxydes :

				berechnet	gefunden
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	41,38	41,45
6	„	Wasserstoff	6	3,45	3,54
12	„	Sauerstoff	96	55,17	55,01
			174	100,00	100,00

$$C_{12} H_6 O_{12} = C_{12} H_5 O_{11} + HO.$$

Diese Bereitungsart ist die von Heldt angeführte, nach der man stets blofs citronsaures Bleioxyd erhält, während nach anderen Bereitungsarten citron-essigsaures Bleioxyd erhalten wurde.

Rubichlorsäure.

Die Rubichlorsäure ist nebst der Citronsäure in dem Niederschlage enthalten, den basisch-essigsaures Bleioxyd in dem mit neutralem essigsauren Bleioxyde ausgefällten Auszuge des Krappkrautes erzeugt; in gröfster Menge jedoch in der von diesem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

Ein Bleisalz dieser Säure wurde auf folgende Weise dargestellt: Nachdem das Decoct des Krautes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt und vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt war, wurde es mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, und nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde gefällt; der Niederschlag von citronsaurem Bleioxyde wurde bei Seite gethan, und die abfiltrirte klare Flüssigkeit zur Entfernung der letzten Spuren von Citronensäure mit starkem Alkohol versetzt, worauf sich noch ein weifser Niederschlag erzeugte, der ebenfalls beseitigt wurde.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde mit viel Wasser gemischt und mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit reagirte mit Eisenchlorid nicht grün, mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, zeigte sich ein häufiger Niederschlag von grüner Farbe.

Die Flüssigkeit wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde gefällt, der gelbliche Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

0,786 Grm. Substanz gaben 0,247 Grm. Kohlensäure und 0,083 Grm. Wasser.

0,519 Grm. Substanz gaben 0,4154 Grm. Bleioxyd.

Dies giebt in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

				berechnet	gefunden
28	Aeq.	Kohlenstoff	168,00	8,60	8,56
23	„	Wasserstoff	23,00	1,18	1,19
25	„	Sauerstoff	200,00	10,24	10,21
14	„	Bleioxyd	1561,84	79,98	80,04
			1952,84	100,00	100,00

$C_{28} H_{28} O_{25}$, 14 PbO = ($C_{14} H_8 O_9$, 3 PbO)
+ ($C_{14} H_8 O_9$, 4 PbO) + 7 (PbO, HO).

Ein zweites Bleisalz wurde auf folgende Weise erhalten: Der Auszug des Krautes wurde mit basisch-essigsaurem Bleioxyde ausgefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Ammoniaks versetzt, stark eingedampft, hierauf mit Ammoniak vollständig ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Alkohol warm digerirt, um ihn pulverförmig zu machen, und da er mit Wasser gewaschen sehr gelatinös die Poren des Filters verstopft, mit Alkohol ausgewaschen, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit essigsaurem Bleioxyde versetzt und da kein Niederschlag erfolgte, mit Alkohol von 40° gemischt; der entstandene gelblich-graue Niederschlag wurde mit Alkohol von 40° gewaschen, bei 100° getrocknet; er gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,335 Grm. Substanz gaben 0,207 Grm. Kohlensäure und 0,058 Grm. Wasser.

0,231 Grm. Substanz gaben 0,150 Grm. Bleioxyd.

Dies giebt folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

				berechnet	gefunden
140	Aeq.	Kohlenstoff	840,00	16,95	16,85
90	„	Wasserstoff	90,00	1,82	1,92
100	„	Sauerstoff	800,00	16,14	16,30
29	„	Bleioxyd	3225,24	65,09	64,93
			4955,24	100,00	100,00

$C_{140} H_{90} O_{100}$, 29 PbO = 10 ($C_{14} H_8 O_9$ + HO) + 29 PbO.

Nach Abzug des Bleioxydes: $C_{14} H_9 O_{10} = C_{14} H_8 O_9 + HO$.

Wenn man eine Lösung der Rubichlorsäure mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, setzt sich ein grünes, in Alkalien mit rother Farbe lösliches Pulver, das Chlorrubin, ab.

Da dieser Körper in der letzten Zeit bereits von Prof. Rochleder und Herrn Robert Schwarz analysirt wurde, finde ich nicht für nöthig weitere Analysen anzuführen.

Mit Salpetersäure gekocht und stark eingedampft, schieden sich nach einiger Zeit aus der Lösung der Rubichlorsäure schöne deutlich ausgebildete Krystalle ab. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, mit Thierkohle gereinigt.

Die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, der Krystallisation überlassen.

Nach einigen Stunden hatten sich Krystalle gebildet, die in ihren physikalischen Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten mit Oxalsäure identisch waren.

Ein Theil derselben wurde in Wasser gelöst und mit Kalkwasser gefällt, der weifse Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, zur Bestimmung des Atomgegewichtes angewendet.

0,474 Grm. Substanz gaben 0,1832 Grm. Kalkerde:

	berechnet	gefunden
Dies auf 100 berechnet giebt	38,36	38,40

Bei den Aschenanalysen der *Rubia tinctorum* fand man nicht unbedeutende Mengen von Schwefelsäure. Ich habe diese Säure in ziemlich bedeutender Menge in dem wässerigen Auszuge des Krautes dieser Pflanze nebst etwas Phosphorsäure gefunden und folgenderweise nachgewiesen: das filtrirte Decoct des Krautes wurde mit essigsaurem Bleioxyde gefällt, der Niederschlag zur Entfernung der Gerbsäure mit verdünnter Essigsäure digerirt, der unlösliche Theil auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zersetzt.

Ein Theil der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mit reinem Kali versetzt, zur Trockene eingedampft und geschmolzen.

Die Masse wurde hierauf in Wasser gelöst, mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Baryte versetzt; es zeigte sich ein häufiger weifser Niederschlag, der nur zum geringsten Theile in Säuren löslich war; die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlage abfiltrirt. In dieser Lösung ist eine geringe Menge Phosphorsäure mit Leichtigkeit nachzuweisen.

Ein zweiter Theil der ursprünglichen Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, längere Zeit stehen gelassen, es setzten sich in dieser Lösung deutliche Krystalle von schwefelsaurem Kalke ab.

Es ist dies zugleich ein Beweis, dafs die Schwefelsäure, die in der Asche dieser Pflanze gefunden wurde, nicht etwa von Proteïnverbindungen herrühre, sondern, wenigstens zum Theile, als solche in der Pflanze enthalten ist.

Die geringen Mengen frischen Krautes, die mir bei dieser Untersuchung zu Gebote standen, verdanke ich der Güte des Herrn Professors Kosteletzky.

Versuche über die künstliche Erzeugung krystallisirter Mineralien;

von *N. S. Manrofs* *).

Die folgende Reihe von Versuchen, künstliche Mineralien auf trockenem Wege darzustellen, wurde auf den Vorschlag

*) Im Auszug übersetzt aus dessen Inaugural-Dissertation : Experiments on the artificial production of crystallized Minerals. Göttingen 1852.

und unter der Leitung des Prof. Wöhler unternommen, und zwar zu einer Zeit, wo die in gleicher Richtung angestellten Versuche von Ebelmen noch nicht bekannt geworden waren.

1) *Schwerspath.* $\dot{B}a\,\dddot{S}$.

Sénarmont erhielt mikroscopische Krystalle dieses Minerals, indem er frisch gefällten schwefelsauren Baryt mit einer Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron in eine starke Glasröhre einschlofs und dieselbe während 60 Stunden einer Temperatur von 250° aussetzte *).

Ich erhielt es durch Zusammenschmelzen von 12 Gramm neutralem schwefelsaurem Kali mit 52 Gramm wasserfreiem Chlorbarium. Die Mischung dieser Substanzen befand sich in einem dünnen Porcellantiegel, der in einem hessischen Tiegel stand, dessen Deckel dicht aufgekittet war.

Die Zeit von Beginn der Schmelzung bis zur Beendigung derselben war kaum mehr als eine Stunde.

Bei Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser blieb eine Menge eines krystallinischen Sandes zurück. Viel von diesem konnte mit dem blofsen Auge, an der Form und dem Habitus, als Schwerspath erkannt werden. Einige von diesen Krystallen waren 2 Millimeter lang und 1 Millimeter dick. In solchen Fällen aber waren die Flächen der Krystalle nicht sehr glatt.

Die Krystalle waren vorherrschend rhombische Prismen in Richtung der verticalen Axe verlängert. Sie waren oben von zwei Flächen begrenzt, die eine Zuschärfung in Richtung der längeren Diagonale bildeten. In einigen Fällen stumpfte eine Fläche die scharfen Seitenkanten des Prismas ab.

Eine Messung des Winkels M : M des rhombischen Prismas ergab 101° 43′. Der entsprechende Winkel des natürlichen Minerals ist 101° 42′.

*) Annales de Chimie et de Physique [3] XXXII, 128; diese Annalen LXXX, 217.

Das spec. Gewicht des künstlichen Minerals fand ich 4,179; das des natürlichen Minerals ist nach G. Rose 4,48.

Eine Analyse durch Schmelzung mit kohlensaurem Natron gab folgendes Resultat :

	gefunden	nach der Formel
Baryt	65,57	65,63
Schwefelsäure	34,32	34,37
	99,89	100,00.

2) *Cölestin*. $\dot{Sr}\,\dddot{S}$.

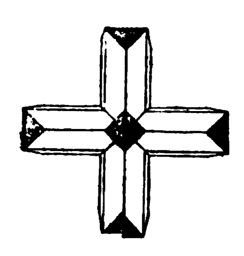
Dieses Mineral wurde durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit einem Ueberschuſs von Chlorstrontium erhalten. Beim Aufbrechen der erkalteten Masse konnte man eine Menge durchsichtiger Krystalle eingewachsen sehen.

Die Krystalle wurden wie beim vorigen durch Auflösen der überschüssigen Chloride in Wasser getrennt. Einige dieser prismatischen Krystalle waren 2 bis 3 Millimeter lang, hatten aber sehr unebene Flächen. Einige andere Krystalle, deren Form mit bloſsem Auge noch deutlich erkannt werden konnte, hatten Flächen, welche für eine Messung genügend glänzend waren. Diese Krystalle waren in der Richtung der kürzeren Diagonale ein wenig verlängert, zu einem horizontalen Prisma, welches durch die Flächen eines verticalen Prismas begrenzt wurde.

Der Winkel zwischen den verticalen Flächen wurde 104° 11′ gefunden. Der Winkel M : M des rhombischen Prismas des natürlichen Krystalls wird = 104° bis 104° 30′ angegeben.

Der feinere Theil des Uebrigen zeigte unter dem Mikroscop äuſserst interessante Krystallisationen. Man bemerkte darunter vollkommene, durchsichtige und glänzende Krystalle von prismatischer Structur, mit jener dachförmigen Endigung, welche so häufig an dem natürlichen Minerale wahrgenommen wird. Es konnten viele kleine zusammengesetzte Krystalle unterschie-

den werden, und diese bestanden meistens aus zwei Individuen, die sich unter Winkeln von 41 und 139° kreuzten. Manche waren auch aus drei Individuen zusammengesetzt, einen Stern mit sechs Strahlen bildend. Die interessanteste Form war jedoch diejenige, welche die Gestalt eines rechtwinkeligen Kreuzes mit gleich langen Armen hatte. Eine 40fache Vergröfserung zeigte, dafs ein jeder dieser Arme ein Zwillingskrystall und aus zwei einfachen Individuen so zusammengesetzt war, dafs ein jedes von diesen auf den prismatischen Flächen des andern, aber in ungekehrter Stellung, zu ruhen schien.



Die nebenstehende Figur stellt den Krystall, unter dem Mikroscop gesehen, dar. Eine sehr scharfe dunkle Linie längs der Mitte eines jeden Armes zeigt die Combinationskante eines jeden Paars. Die Gegenwart von Endflächen an den Prismen bedingt einen einspringenden Winkel an der oberen Seite eines jeden Armes, und ein theilweises Auftreten derselben verursacht im Mittelpunkt des Ganzen eine trichterförmige Vertiefung. Dafs jeder Arm des Kreuzes selbst ein Zwilling ist, geht auch daraus deutlich hervor, dafs mitunter das eine Krystallfragment etwas über das mit ihm verwachsene hervorragt.

Eine Messung konnte für jetzt nicht hinreichend genau zur Bestimmung der einzelnen Flächen ausgeführt werden.

Das specifische Gewicht des künstlichen Cölestins wurde = 3,927 gefunden, das des natürlichen ist 3,92 bis 3,963.

Eine Analyse durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron gab die Zusammensetzung wie folgt :

	Gefunden	nach der Formel
Strontian	57,148	56,36
Schwefelsäure	42,827	43,64
	99,975	100,00.

Das künstliche Mineral kann etwas Baryt enthalten haben, da das angewandte Chlorstrontium aus natürlichem Cölestin bereitet wurde und einer speciellen Reinigung nicht unterworfen worden war.

3) *Anhydrit.* $\dot{C}a\,\dddot{S}$.

Fünfzehn bis zwanzig Gramm neutrales schwefelsaures Kali wurden mit vier bis fünf Mal so viel Chlorcalcium zusammengeschmolzen und, wie bei den andern Versuchen, der Ofen dicht verschlossen, als der Tiegel vollständig roth glühte. Die Oberfläche der geschmolzenen Masse war nach dem Erkalten mit einer Kruste von krystallinischen Blättchen, dem ersten Krystallnetzwerk auf gefrierendem Wasser gleichend, bedeckt.

Unter dieser Kruste waren Höhlungen von ansehnlicher Gröfse, welche mit Gruppen von durchsichtigen regelmäfsigen Krystallen ausgekleidet waren, die mehrere Millimeter lang und zwei oder drei breit, aber kaum dicker als Briefpapier waren. Beim Zerbrechen der Masse fand man, dafs dieselbe in allen Richtungen von solchen Krystallen durchdrungen war, von denen manche einen Centimeter lang und halb so breit, aber aufserordentlich dünn waren. Beim Auflösen des überschüssigen Chlorcalciums und Chlorkaliums waren die Krystalle noch netzförmig zusammenhängend, jedoch zerfiel diese Gruppirung beim Berühren. Diese Krystalle hatten den nämlichen eigenthümlichen Perlglanz und die vollkommene rectanguläre Spaltbarkeit wie der natürliche Anhydrit, und waren dadurch so gut charakterisirt, dafs sie schon mit dem blofsen Auge als Anhydritkrystalle erkannt werden konnten.

Das specifische Gewicht wurde gefunden = 2,969. Nach Dana ist das des natürlichen Minerals = 2,899 bis 2,957.

Eine Analyse, mit 1,2914 Gramm durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron ausgeführt, ergab folgendes Resultat :

		gefunden	nach der Formel
Kalk	0,5351	= 41,44	41,25
Schwefelsäure	0,7555	= 58,50	58,75
		99,94	100,00.

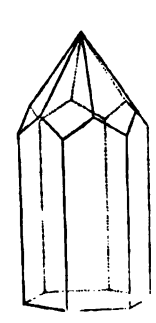
Dieses nämliche Mineral wurde bei einem erfolglosen Versuch, Boracit darzustellen, erhalten, als ich borsaures Natron mit Chlorcalcium und schwefelsaurer Magnesia zusammenschmolz. In diesem Falle hatten die Krystalle das nämliche Aussehen wie die vorigen, waren aber etwas dicker und manche an den Kanten etwas modificirt.

4) *Apatit.*

Daubrée *) erhielt Apatit in mikroscopischen Krystallen, als er Chlorphosphor über rothglühenden kaustischen Kalk leitete.

Im Folgenden sind verschiedene Versuche beschrieben, die ich machte, um dieses Mineral darzustellen.

Im ersten Versuch wurde vom Krystallwasser befreites phosphorsaures Natron mit einem Ueberschufs einer Mischung von Chlorcalcium und Flufsspath geschmolzen. Die erhaltene Masse war voll von dünnen, durchsichtigen, hexagonalen Prismen, die zuweilen ein Millimeter lang waren und meistens von sechsseitigen Pyramiden begrenzt wurden, wie es in nebenstehender Figur dargestellt ist. Eine approximative Messung mit dem Mikroscop-Goniometer gab für den Winkel zweier im Endeck sich gegenüberstehenden Pyramidenflächen den Werth von 68° 15′, nähert sich demnach sehr dem einer in der Natur vorkommenden Pyramide des Apatits.



*) Diese Annalen LXXX, 222.

Die Krystalle waren in Essigsäure unlöslich, aber sie konnten nicht von dem Ueberschufs des Flufsspaths getrennt werden, daher eine Analyse derselben nicht ausgeführt werden konnte.

Bei einem zweiten Versuch wurde Flufsspath allein mit phosphorsaurem Natron geschmolzen. Die Masse enthielt zahlreiche Höhlungen, die von dünnen, 3 bis 4 Millimeter langen sechsseitigen Nadeln durchkreuzt waren.

Schliefslich wurde noch ein Versuch gemacht, in welchem der Flufsspath gänzlich weggelassen war. 10 Gramm phosphorsaures Natron wurden mit 50 Gramm Chlorcalcium zusammengeschmolzen. Beim Uebergiefsen der erhaltenen Masse mit Wasser erhielt man ein krystallinisches Pulver, welches hauptsächlich aus hexagonalen Prismen bestand, die theilweise 2 bis 3 Millimeter lang, gewöhnlicher aber kürzer waren. Die längeren Prismen waren an einem Ende, die kürzeren gewöhnlich an beiden, von einer stumpfen Pyramide begrenzt. Viele von den kleineren Krystallen waren auch kurze sechsseitige Prismen, begrenzt von einer Endfläche (0P). Die Krystalle waren für genügende Messung zu fein. Der Winkel zwischen einer Pyramiden- und einer Prismafläche wurde $= 129^\circ\ 7'$ gefunden, was um mehr als einen Grad von dem entsprechenden Winkel der Grundform des Apatits differirt. Das specifische Gewicht des künstlichen war 3,054, das des natürlichen Apatits ist 3 bis 3,285.

Eine Analyse, welche von dem krystallinischen Pulver durch Auflösen in Salpetersäure, Fällen des Chlors mit salpetersaurem Silber, des Kalkes mit Schwefelsäure und der Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia gemacht wurde, ergab das folgende Resultat:

Chlor	13,02
Kalk	7,36
$\dot{C}a^3\overline{\overline{P}}$	79,10
	99,48,

was der Formel: $3\,\dot{C}a^3\overline{\overline{P}} + 2\,Ca\,Cl$ entsprechen würde.

Da der Rückstand nicht aus lauter Krystallen besteht, so ist es möglich, dafs etwas von einer andern Chlorverbindung gegenwärtig war.

5) *Pyromorphit.* $3\,\dot{P}b^3\,\overline{\overline{P}} + Pb\,Cl$.

Zehn Gramm dreibasisches phosphorsaures Natron wurden mit 70 Gramm Chlorblei in einem tiefen Porcellantiegel geschmolzen. Dieser Porcellantiegel war wiederum in einen hessischen Tiegel, der gut lutirt war, eingeschlossen. Der Ofen sammt dem Tiegel wurde sehr langsam erkalten lassen, und bei einer Temperatur, die etwas über dem Schmelzpunkt des Chlorbleis liegt, wurde der Tiegel herausgenommen und dessen noch flüssiger Inhalt ausgegossen. Das Innere war nun wie bei einer Geode mit langen, lichtgelben, durchsichtigen und sehr glänzenden hexagonalen Prismen ausgekleidet, die gleichförmig von einer sechsseitigen Pyramide begrenzt waren. Zwei sich berührende Flächen dieser Pyramiden waren gewöhnlich so vergröfsert, dafs die Krystalle viele Aehnlichkeit mit den Bergkrystallen mancher Fundorte hatten.

Der Winkel zwischen der Prisma- und einer Pyramidenfläche wurde = 130° 23′ gefunden; der entsprechende Winkel für die Pyramide, welche gewöhnlich in der Natur angetroffen wird, ist 130° 22′.

Nicht eine Spur von der Fläche OP, die in der Natur so häufig auftritt, konnte bei dem künstlichen Pyromorphit bemerkt werden.

Ein Krystall, vor dem Löthrohr geschmolzen, nahm beim Erkalten eine polyëdrische Form an, ganz so wie dieses der natürliche Pyromorphit zu thun pflegt.

Das specifische Gewicht war 7,008, das des natürlichen ist nach Dana 6,678 bis 7,048.

Einige von den Krystallen waren im Innern hohl oder enthielten einen Kern von Chlorblei. Dieses wurde vor der Ana-

lyse so gut wie möglich durch Pulverisiren und Auskochen mit Wasser entfernt. Das Resultat zeigte immer einen unbedeutenden Ueberschufs an diesem Bestandtheil. Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt : Das feinpulverisirte Mineral wurde in kaustischem Kali aufgelöst, das Blei durch Schwefelwasserstoff-ammonium, das Chlor mit salpetersaurem Silber und endlich die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia gefällt. Die Analyse gab :

	gefunden	nach der Formel
Phosphorsaures Bleioxyd	88,23	89,7
Chlorblei	11,89	10,3
	100,12	100,0.

6) *Wolfram.* $\left.\begin{matrix}\dot{F}e\\ \dot{M}n\end{matrix}\right\} + \dddot{W}$.

Sehr fein pulverisirtes natürliches Wolfram mit einer hinreichenden Menge von Chlornatrium geschmolzen, wird wieder krystallinisch.

Die hierbei angewandte Temperatur war so hoch, dafs der gröfste Theil des Chlornatriums verdampfte. Das Mineral bildete eine dunkle Schicht am Boden des Tiegels und bestand aus körnigen und blätterigen Krystallen, die zuweilen 1 bis 2 Millimeter lang, aber nicht vollkommen genug für eine Messung waren. Eine Analyse durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron gab :

	gefunden	nach der Formel
Wolframsäure	74,78	75,7
Eisenoxydul	9,60	9,6
Manganoxydul	13,79	14,7
Unlösl. Rückstand	1,91	—
	100,08	100,0.

7) *Tungstein.* $\dot{C}a\,\dddot{W}$.

Eine Notiz über die künstliche Darstellung dieser Verbindung in krystallisirter Form wurde bereits in diesen Annalen,

Bd. LXXXI, S. 243 veröffentlicht. Es ist daher hier nur noch zu bemerken, dafs bei den Versuchen, sie hervorzubringen, einige auffallende Verschiedenheiten in den Resultaten beobachtet wurden. So war in einem Fall, wo der angewandte Hitzgrad etwas zu niedrig und die Abkühlung des Tiegels etwas zu schnell war, der Tungstein in der Form von Nadeln, die oft 5 Millimeter lang waren, ausgeschieden. Diese Nadeln zeigten aber nichts von Prismaflächen, sondern bestanden aus quadratischen Octaëdern, die in der Richtung der Hauptaxen aneinander gereiht waren. An einer solchen Nadel wurden 44 solche Octaëder gezählt. Der Endkrystall war oft gröfser als die übrigen und zuweilen unvollständig, in der Richtung der Hauptaxe gefurcht, und in den Furchen horizontal gestreift.

8) *Scheelbleierz.* $\dot{P}b\,\dddot{W}$.

Zehn Gramm wolframsaures Natron wurden mit 47 Gramm Chlorblei in einem eingeschlossenen Porcellantiegel geschmolzen. Die Masse hatte nach dem Erkalten eine dunkelgrüne Farbe und enthielt zahlreiche Höhlungen, die mit durchsichtigen, farblosen, sehr glänzenden Krystallen ausgekleidet waren. Diese Krystalle wurden mit dem blofsen Auge leicht als quadratische Octaëder erkannt. Das Uebrige, durch langes Kochen der Masse in Wasser erhalten, bestand gänzlich aus solchen Octaëdern, von denen bei Weitem der gröfste Theil jene grüne Farbe der Masse besafs. Diese Färbung rührte jedenfalls von etwas desoxydirter Wolframsäure her, die ungleichmäfsig verbreitet die Krystalle zuweilen fast undurchsichtig machte.

Die Messung eines der durchsichtigen Krystalle gab für den Polkantenwinkel dieses Octaëders 99° 46'; derselbe Winkel des natürlichen Minerals ist nach Dana = 99° 44'.

Mit dem kleinen Vergröfserungsglase, welches zum Ablesen des Goniometerkreises gebraucht wird, konnte man Flächen einer viel stumpferen Pyramide an den Spitzen der Octaëder

erkennen. An anderen vollkommen ausgebildeten Krystallen konnte diese Modification selbst bei einer 170fachen Vergröfserung nicht entdeckt werden.

Das specifische Gewicht ist nach zwei Bestimmungen = 8,232 bis 8,238. Demzufolge ist das Gewicht des künstlichen um etwas höher als das des natürlichen Minerals, denn dieses ist nach Dana = 7,904 bis 8,13.

Von den nicht absolut reinen Krystallen war eine sehr genaue Analyse nicht zu erwarten. Eine Analyse wurde ausgeführt durch Auflösen des Krystallpulvers in wässerigem Kali. Die gefärbte Flüssigkeit enthielt viel Ungelöstes, welches abfiltrirt und von der in Gebrauch genommenen Quantität abgezogen wurde. Das Blei wurde mit Schwefelwasserstoffammonium gefällt und vor der Wägung in schwefelsaures Salz verwandelt. Nur die Basis wurde in dieser Analyse bestimmt. Diese gab :

	gefunden	nach der Formel
Bleioxyd	46,65	48,46
Wolframsäure	53,35	51,54
	100,00	100,00.

9) *Gelbbleierz.* $\dot{P}b\ \ddot{M}$.

Hausmann hat dieses Mineral in dem Mauerwerk eines Bleiofens zu Bleiberg in Kärnthen gebildet beobachtet.

Es kann auf sehr leichte Weise im Laboratorium dargestellt werden, wenn man nur 4 Gramm neutrales molybdänsaures Natron mit 24 Gramm Chlorblei in einem kleinen Porcellantiegel auf die in dem Vorhergehenden angegebene Weise zusammenschmilzt. Beim Aufmachen des Tiegels konnte man zahllose Krystalle im Innern desselben bemerken. Sie glichen hexagonalen Tafeln mit ungleichen Winkeln. Viele von diesen mafsen mehr als zwei Millimeter im Durchmesser, hatten eine hellgelbe Farbe und waren fast durchsichtig. Beim Auflösen des Ueberschusses von Chlorblei fand man eine Menge solcher

Krystalle in der Masse vertheilt. Sie zeigten sich als quadratische Octaëder und waren meistens durch das Vorherrschen der Endfläche tafelartig.

Die Messung eines Polkantenwinkels gab 99° 43′. Der gleiche Winkel des natürlichen Minerals ist nach Dana 99° 43′.

Das specifische Gewicht des künstlichen Minerals war 6,811, das des natürlichen ist nach Dana = 6,3 bis 6,9.

Das Mineral wurde in der Weise analysirt, dafs man die feingepulverte Substanz in kaustischem Kali löste und zu dieser Lösung einen Ueberschufs von Schwofelwasserstoffammonium brachte. Das abfiltrirte Schwefelblei wurde in schwefelsaures Salz verwandelt. Das Resultat war :

	gefunden	nach d. Formel
Bleioxyd	60,59	60,81
Aus dem Verlust berechnete Molybdänsäure	39,41	39,19
	100,00	100,00.

10) *Rothbleierz.* $\dot{P}b\,\dddot{C}r$.

Der erste Versuch, krystallisirtes chromsaures Bleioxyd darzustellen, glückte nicht, da die Temperatur wahrscheinlich zu hoch war; denn alle Chromsäure war zu Chromoxyd reducirt. Bei einem Versuch, bei welchem ein lutirter hessischer Tiegel die Masse enthielt (neutrales chromsaures Kali mit Chlorblei) und zum Schutz gegen die Flammen in einen anderen eingesetzt war, fand man den Boden des inneren Tiegels von einer Gruppe glänzender prismatischer Krystalle bedeckt, die eine tief rubinrothe Farbe hatten, viel zu dunkel für neutrales chromsaures Blei. Sie zeigten sich als reguläre hexagonale Prismen, wenigstens näherten sich die Winkel sehr denen dieser Form. Eine Messung eines Seitenkantenwinkels gab den Werth 119° 54′.

Vor dem Löthrohr war die Reaction auf Chrom und ein Bleikorn leicht zu erhalten. Salpetersäure verwandelte die Farbe in gelb, löste aber das Mineral sehr langsam. Nach diesem

Verhalten wäre zu schliefsen, dafs es ein basisches Salz sey, jedoch war die erhaltene Quantität zu gering, um eine Analyse auszuführen.

Um eine stufenweise Abkühlung zu bezwecken, ohne die zu schmelzende Mischung einer zu starken Hitze auszusetzen, wird zuerst während geraumer Zeit der Ofen stark erhitzt und dann bis zur schwachen Rothglühhitze erkalten lassen; hierauf brachte man den Tiegel, welcher die Mischung enthielt, hinein, und verschlofs den Ofen so dicht wie thunlich. Die erhaltene Masse war unten durch Chromoxyd grün gefärbt, dagegen die oberen Theile schwach roth. Diese Masse war durchaus mit durchsichtigen Krystallen angefüllt, welche die nämliche schöne Färbung, wie das natürliche chromsaure Blei, besafsen. Sie blieben selbst bei langem Kochen mit Wasser, als man das anhängende überschüssige Chlorblei entfernte, vollkommen unverändert. Das spec. Gewicht war 6,118, das des natürlichen Minerals ist 5,9 bis 6,1. Der Strich war schön orangegelb. Eine Analyse, durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol etc. ausgeführt, gab

	gefunden	nach der Formel
Bleioxyd	67,239	68,15
Chromsäure	32,763	31,85
	100,002	100,00.

11) *Vitriolbleierz.* $\dot{P}b\ \dddot{S}$.

Es wurde ein Versuch gemacht, dieses Mineral krystallisirt auf trockenem Wege durch Schmelzen von schwefelsaurem Kali mit Chlorblei darzustellen. Das Product gab nach dem Auskochen mit Wasser ein weifses schweres Pulver, welches bei geringer Vergröfserung eine krystallinische Beschaffenheit zeigte. Die Krystalle waren tafelförmig, und liefsen eine Menge der an dem Vitriolbleierz vorkommenden Modificationen erkennen. Sie gaben auch die Reaction dieses Minerals vor dem Löthrohr. Das Resultat dieses Versuchs war insofern nicht recht genü-

gend, als die Kleinheit der Krystalle eine nähere Bestimmung nicht zuliefs; ein glücklicherer Erfolg wurde auf nassem Wege erlangt.

Eine Lösung von schwefelsaurem Kali wurde etwa einen Zoll hoch in ein kleines Becherglas gebracht; auf diese Salzlösung wurde einige Zoll hoch reines Wasser geschichtet, mit der Vorsicht, dafs beide Flüssigkeiten sich nicht mischten; nun wurden einige Gramme Chlorblei an einen Platindraht geschmolzen und dieses in die Wasserschicht gehangen. Dieser Apparat wurde einige Wochen bei Seite gesetzt. Zuerst bildete sich an der Grenze der Flüssigkeiten durch das allmälig gelöste Chlorblei eine weifse Haut. Als jedoch das schwefelsaure Kali sich durch Diffusion in der oberen Schichte etwas mehr verbreitet hatte, wurde das Chlorbleistückchen und ebenso der Platindraht durch einen Anwuchs von tafelförmigen Krystallen überzogen. Einige von diesen erlangten im Laufe von 3 Wochen eine Länge von 1 bis 2 Millimeter. Die Seiten des Glases waren auch mit glänzenden Krystallen überzogen, jedoch nur zunächst der Lösung des schwefelsauren Kalis. Ein beträchtlicher Theil des Chlorbleis blieb selbst nach Verlauf einiger Wochen ungelöst.

Die Form der Krystalle war eine durch Octaëderflächen begrenzte Tafel. Der Winkel 0 P : P war $=$ 115° 32′, also übereinstimmend mit dem des natürlichen Minerals. Vor dem Löthrohre zersprangen die Krystalle sehr heftig, und gaben mit Soda die Reaction auf Schwefelsäure und ein Bleikorn. Es wurde keine weitere Untersuchung dieses künstlichen Minerals gemacht.

Ueber die Nitroweinsäure und eine davon sich ableitende Säure;

von *V. Dessaignes* *).

Einige Versuche über die Einwirkung der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf organische Säuren leiteten mich zur Entdeckung von zwei neuen Säuren, über welche ich vorläufig Folgendes mittheilen will.

Die sehr fein gepulverte Weinsäure löst sich rasch in dem 4½ fachen Gewicht Salpetersäurehydrat. Wird die Lösung mit einem gleichen Volum Schwefelsäure versetzt und geschüttelt, so wird sie bald zu einem weifsen Brei, welcher an Stärkekleister erinnert. Diese Masse wird von dem gröfsten Theil der darin enthaltenen Schwefelsäure dadurch befreit, dafs man sie 1 bis 2 Tage unter einer Glocke zwischen zwei porösen Platten läfst. Ich erhalte so eine leichte, weifse, seidenartige Masse, welche an der Luft reichliche weifse Dämpfe ausstöfst. Ich reinige sie, indem ich sie in kaum lauem Wasser löse und die Lösung sofort in Wasser von 0° erkalte; die Flüssigkeit wird zu einer aus seidenartigen verschlungenen Krystallen gebildeten Masse, welche auf einem Filter zertheilt viel Mutterlauge abgiebt und dabei an Volum bedeutend abnimmt. Zur letzten Reinigung prefst man die Krystalle zwischen Filtrirpapier. Diese Säure ist sehr wenig beständig. Obgleich ich sie noch nicht analysirt habe, liefs mich die Untersuchung ihrer Zersetzungsproducte doch erkennen, dafs sie Nitroweinsäure ist.

Wird nämlich diese Säure mit Ammoniak gesättigt und nach Zusatz von Schwefelammonium erwärmt, so zersetzt sie sich unter Aufbrausen und reichlicher Ausscheidung von Schwefel,

*) Compt. rend. XXXIV, 731.

und die Flüssigkeit giebt nach dem Filtriren und Abdampfen Krystalle von neutralem weinsaurem Ammoniak. Wird die rohe Säure, wie sie nach dem Verweilen zwischen den porösen Platten ist, auf einem Trichter an feuchter Luft sich selbst überlassen, so stöfst sie mehrere Tage hindurch weifse Dämpfe von Salpetersäure aus, und sie wird zu einer schweren krystallinischen Masse, welche bei dem Umkrystallisiren grofse Krystalle von Weinsäure giebt, die keine Salpetersäure chemisch gebunden enthalten.

Eine ganz andere Umwandlung erleidet die Nitroweinsäure, wenn sie in Wasser gelöst der freiwilligen Zersetzung überlassen bleibt, oder in ihrer Verbindung mit Kali oder mit Bleioxyd; sie giebt hierbei, aufser andern Zersetzungsproducten, eine Säure, die nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften von den bis jetzt beschriebenen organischen Säuren verschieden ist.

Ich will hier der Kürze wegen nur die Bereitung dieser neuen Säure durch die freiwillige Zersetzung der Nitroweinsäure in wässeriger Lösung besprechen. Die Lösung dieser Säure entwickelt schon einige Grade über 0° bald Gasblasen; diese Gasentwickelung nimmt allmälig zu, und die Flüssigkeit färbt sich schwach blau. Das entweichende Gas besteht dann aus $\frac{2}{3}$ Stickoxyd und $\frac{1}{3}$ Kohlensäure. Nach einigen Tagen entwickelt sich kein Gas mehr. Erhitzt man die Flüssigkeit auf 40 bis 50°, so tritt lebhaftes Aufbrausen ein, hervorgebracht durch die Entwickelung reiner Kohlensäure, und concentrirt man die so stark erwärmt gewesene Flüssigkeit, so erhält man fast nur Oxalsäure. Ueberläfst man hingegen die Flüssigkeit, wenn sie in der Kälte kein Gas mehr entwickelt, in einem kaum auf 30° erwärmten Raume sich selbst, so giebt sie, wenn sie concentrirter geworden ist, noch einige Gasblasen und zuletzt Krystalle der neuen Säure, deren Gewicht viel geringer ist als das der zur Bereitung angewendeten Weinsäure. Die

neue Säure ist oft, aber nicht immer, begleitet von einer kleinen Menge Oxalsäure.

Sie bildet ziemlich grofse Prismen, welche bald an der Luft durchsichtig bleiben, bald etwas undurchsichtig und gleichsam faserig werden. Die letzteren Krystalle verlieren bei 100° kein Wasser. Im Oelbad erhitzt schmelzen sie erst gegen 175°, entwickeln Gas und nur eine Spur Wasser, und lassen einen unkrystallinischen, kaum gefärbten und in Wasser fast unlöslichen Rückstand. Bei rascher Destillation über der Lampe giebt die neue Säure eine andere leichtlösliche, krystallinische und etwas flüchtige Säure.

In Wasser gelöst wird die neue Säure bei der Siedhitze nicht verändert. Sie giebt keinen Niederschlag mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigsaurem Kali, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kupferoxyd oder mit Eisenchlorid, selbst nicht bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Sie giebt einen Niederschlag mit den salpetersauren Salzen von Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul und mit Quecksilberchlorid. Alle diese Niederschläge werden schnell schwer und deutlich krystallinisch. Sie giebt auch einen Niederschlag mit den essigsauren Salzen von Baryt, Kupferoxyd und Kalk; letzterer Niederschlag wird durch Chlorammonium gelöst.

Das neutrale Ammoniaksalz giebt eine Fällung mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Platinchlorid.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali gaben 0,479 im leeren Raum getrockneter Säure 0,527 Kohlensäure und 0,146 Wasser; 0,529 Säure gaben 0,590 Kohlensäure und 0,174 Wasser.

Bei der Analyse des im leeren Raume getrockneten Silbersalzes (bei 100° zersetzt sich dasselbe) gaben 0,469 Salz 0,302 Silber; 0,408 Salz 0,264 Silber; 1,427 Salz 0,562 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

In Procenten :

	Freie Säure		Silbersalz		
Kohlenstoff	30,00	30,41	—	—	10,74
Wasserstoff	3,38	3,64	—	—	0,70
Silber			64,37	64,70	—

Diese Resultate stimmen nur mit folgenden Formeln und Rechnungen :

Freie Säure		Silbersalz	
C_8	30,00	C_8	10,77
H_4	3,33	H	0,60
O_8	66,67	O_8	23,96
	100,00	Ag	64,67
			100,00.

Betrachtet man die Säure als zweibasisch (und schon kann ich sagen, dafs sie mit Ammoniak ein in schönen Prismen krystallisirendes saures Salz bildet), so wäre ihre Formel $C_6 H_4 O_{10}$ und sie selbst mit der Aepfelsäure $C_8 H_6 O_{10}$ homolog. Aber um diese merkwürdige Homologie festzustellen (die Aepfelsäure ist bis jetzt die einzige in ihrer Reihe), müfste gezeigt werden, dafs die neue Säure wirklich zweibasisch ist und aufserdem in ihren chemischen Eigenschaften eine deutlich ausgesprochene Analogie mit der Aepfelsäure hat. Ich bin mit dieser Untersuchung beschäftigt; auch die Untersuchung, wie die beiden aus der Weinsäure entstehenden Säuren auf das polarisirte Licht wirken, ist von Interesse.

Analyse des Narwall-Zahns und des Gehäuses von Helix pomatia;

von *C. A. Joy* *).

Schon mit blofsen Augen erkennt man auf der Durchschnittsfläche des hohlen Stofszahnes vom Narwall, dafs er aus zweierlei

*) Aus einer gröfseren allgemeineren Arbeit. *W.*

Knochensubstanz gebildet ist, einer inneren, elfenbeinartigen, welche die gröfste Masse ausmacht, und einer dünneren äufseren Lage, die nicht die Structur von Schmelz hat, sondern sogenanntes Cäment ist. Kocht man ein Segment vom Zahn mit Wasser, so läfst sich nachher die äufsere Lage gleichsam wie eine Rinde von der inneren Masse scharf ablösen.

Verdünnte Salzsäure zieht aus dem Zahn unter Kohlensäureentwickelung alle Knochenerde aus, mit Hinterlassung eines compacten, durchscheinenden Knorpels.

Ein bei 100° getrocknetes ringförmiges Zahnsegment von fast 2 Zoll Durchmesser und 15,852 Grm. Gewicht wurde 14 Tage lang in öfters erneuerter verdünnter Salzsäure hängen gelassen, der zurückbleibende Knorpel darauf durch lange Behandlung mit Wasser vollkommen ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Er wog 4,227 Grm. oder 26,66 pC., und war mit schön gelber Farbe fast vollkommen durchsichtig. Er verbrannte ohne Rückstand.

Bei 100° getrocknet verliert die Zahnmasse 11,5 pC. Wasser.

Sowohl in der äufseren Rinde als in der inneren Elfenbeinmasse konnte ein Fluorgehalt mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ein Jodgehalt wurde vergebens gesucht.

Die äufsere Rinde und die innere Masse, das Elfenbein, wurden jedes für sich mit Sorgfalt analysirt, nach Methoden, die zu bekannt sind, als dafs sie hier beschrieben zu werden brauchen. Nur das sey bemerkt, dafs bei der Bestimmung der Phosphorsäure, als Controle und zur Prüfung, auch die neuerlich von Reynoso angegebene Methode mit Zinn angewandt wurde und Resultate gab, die mit den durch Fällung mit Talkerdesalz erhaltenen sehr nahe übereinstimmten. Nach diesen Analysen wurde folgende Zusammensetzung erhalten :

	Rinde	Innere Masse
$\dot{Ca}^3\,\overset{.....}{P}$	51,50	53,32
$\dot{Ca}\,\ddot{C}$	5,96	3,55
$\dot{Mg}^2\,\overset{.....}{P}$	4,60	3,20
Ca F	2,34	1,74
Wasser	11,01	11,53
Knorpel	24,59	26,66
	100,00	100,00.

Das Gehäuse der gewöhnlichen Gartenschnecke, Helix pomatia, besteht nach dem Mittel von drei Analysen aus :

Kohlensaurem Kalk	98,5
Organischem Gewebe	1,5
	100,0.

Phosphorsäure, Kieselsäure, Fluor, Talkerde, Alkalien konnten nicht darin entdeckt werden.

Analysen von Meteoreisen;

nach *W. S. Clark.*

Clark *) hat unter Wöhler's Leitung mehrere Meteoreisenmassen untersucht :

A : Masse, welche 1845 bei *Hommoney Creek* an dem Fufs des Pisgah-Bergs, zehn Meilen westlich von Asheville, Buncombe-County in Nord-Carolina, gefunden und von Shepard 1848 beschrieben wurde.

*) On Metallic Meteorites; Göttingen 1852. Diese Inauguraldissertation enthält eine sehr fleifsige Zusammenstellung des über Meteoreisenmassen bekannt gewordenen.

B : Masse, welche 1814 bei *Lenarto* in der Nähe von Bartfeld in Ungarn gefunden wurde.

C : Masse von *Burlington* in Otsego-County (New-York), welche 1844 durch Silliman d. j., 1848 auch durch Shepard beschrieben wurde; das spec. Gewicht fand Clark = 7,728.

D : Masse, welche bei *Babb's Mühle*, zehn Meilen nördlich von Greenville, Green-County, Tenessee in Nord-Amerika, gefunden und 1845 von Troost, 1848 von Shepard beschrieben wurde.

Clark fand :

	A	*B*	*C*	*D*
Eisen	93,225	90,153	89,752	80,594
Nickel	} 0,236	6,553	8,897	17,104
Kobalt		0,502	0,625	2,037
Mangan	?	0,145	?	?
Magnesium	?	—	—	?
Kupfer	} 0,099	0,080	?	—
Zinn		0,082	—	—
Silicium	0,501	—	—	?
Schwefel	0,543	0,482	—	—
Phosphor	?	?	—	—
Unlösl. Phosphormetalle	} 4,765	1,226	0,703	0,124
Graphit		—	—	—
	99,369	99,223	99,977	99,859.

Ueber die Bildung von Salpetersäure; nach *Bence Jones* *).

Bence Jones hatte schon früher **) mitgetheilt, dafs nach dem Einnehmen von Ammoniaksalzen Salpetersäure in dem

*) Im Ausz. aus Philos. Transact. f. 1851, Part II, 399.

**) Vergl. diese Annalen, LXXVIII, 251.

Harn enthalten ist. Er hat die Untersuchungen hierüber nun vollständiger veröffentlicht, und über noch andere Bildungsweisen von Salpetersäure Mittheilung gemacht.

Die Prüfung des Harns auf einen Gehalt an Salpetersäure geschah in der Art, dafs der Harn mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{16}$ seines Gewichts an reiner Schwefelsäure versetzt der Destillation unterworfen wurde, bis zwei Drittheile der Flüssigkeit übergegangen waren; das Destillat wurde mit etwas reinem kohlensaurem Kali versetzt, durch Eindampfen concentrirt, und mit etwas Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Salzsäure versetzt, wo bei Anwesenheit von Salpetersäure blaue Färbung eintrat. Diese, von Price angegebene, Reaction bewährte sich als die empfindlichste; als weniger empfindlich erwies sich die Reaction mit Indigolösung, als noch weniger empfindlich die mit schwefelsaurem Eisenoxydul. Bei prüfenden Versuchen ergab sich, dafs noch bei Zusatz von 1 Grain salpetersaurem Kali zu 10 Unzen Harn die Salpetersäure vermittelst der ersten der genannten Reactionen bestimmt und unzweideutig nachgewiesen werden konnte, aber nicht mehr mit derselben Sicherheit mittelst Indigolösung.

In normalem Menschenharn liefs sich keine Salpetersäure nachweisen. Einem gesunden Manne, in dessen Harn sich vorher keine Salpetersäure hatte auffinden lassen, wurde kohlensaures Ammoniak in wechselnden Dosen, von 40 bis 7 Grains, eingegeben, und der Harn wurde in Zwischenräumen von mehreren Stunden nach dem Eingeben jeder Dosis untersucht; es ergab sich, dafs 10 Grains kohlensaures Ammoniak die kleinste Menge waren, nach deren Einnehmen sich Salpetersäure im Harn mit Bestimmtheit, sowohl mittelst Jodkalium und Stärkmehl als mittelst Indigolösung, erkennen liefs. Nach dem Eingeben von weinsaurem Ammoniak in Dosen von 60 und von 40 Grains liefs sich Salpetersäure in dem einige Stunden später gelassenen Harn mittelst der ersteren dieser Reactionen nachweisen; auch

ergab sich sehr deutlich ein Gehalt an Salpetersäure in dem Harn, welcher drei Stunden nach dem Einnehmen von Chlorammonium, selbst wenn die Dosis nicht mehr als 10 Grains betrug, gelassen war. Auch nach dem Eingeben von wässeriger Ammoniakflüssigkeit liefs sich Salpetersäure im Harn nachweisen; derselbe Erfolg zeigte sich nach dem Eingeben von Harnstoff.

Als mit Ammoniakgas gesättigter Weingeist in einer Weingeistlampe verbrannt und die Verbrennungsproducte eine Stunde lang (drei Unzen Flüssigkeit wurden hierbei verbrannt) mittelst eines Aspirators durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali geleitet wurden, liefs sich in dieser Flüssigkeit mit Leichtigkeit Salpetersäure nachweisen. Als eine Lösung von etwas Harnstoff in Weingeist ebenso verbrannt und die Verbrennungsproducte eine Stunde lang aufgefangen wurden, liefs sich auch unter diesen leicht Salpetersäure auffinden. Der gleiche Erfolg trat ein, als eine Lösung von Caffeïn in Weingeist verbrannt wurde.

Versuche, ob Verbrennung stickstofffreier Substanzen in der atmosphärischen Luft gleichfalls zur Bildung von Salpetersäure Anlafs giebt, führten zu folgenden Resultaten.

Wenn Weingeist oder Wasserstoffgas verbrannt und die Verbrennungsproducte eine Stunde lang durch eine verdünnte Lösung von reinem kohlensaurem Kali geleitet wurden, liefs sich in dieser deutlich ein Gehalt an Salpetersäure nachweisen. Als in gleicher Weise Kohlen in einem kleinen Ofen verbrannt wurden, fand sich unter den Verbrennungsproducten keine oder nur eine schwache Spur Salpetersäure; letztere auch bei der Verbrennung von Wachslicht. In den Verbrennungsproducten von Kohlengas war Salpetersäure reichlich enthalten, auch wenn das Kohlengas und die zur Verbrennung desselben zugeführte atmosphärische Luft durch Ueberleiten über eine lange Strecke von mit Schwefelsäure benetztem Bimsstein und Asbest von Ammoniak sicher vollständig befreit waren.

Auch in dem Regenwasser, in London bei [illegible]ndem Regen gesammelt, liefs sich Salpetersäure mit Bestimmtheit [illegible]weisen.

Jones schliefst aus seinen Versuchen: 1) dafs die [illegible]wirkung des Sauerstoffs innerhalb des Thierorganismus sich nicht nur auf den Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor, sondern auch auf den Stickstoff erstreckt; 2) dafs bei [illegible]brennungsprocessen, innerhalb und aufserhalb des Thierorganismus, bei Gegenwart von Ammoniak dieses theilweise zu Salpetersäure wird; 3) dafs der Stickstoff der Luft sich bei gewöhnlichen Verbrennungsprocessen keineswegs indifferent verhält, sondern zur Bildung kleiner Quantitäten Salpetersäure Anlafs giebt.

Ueber die Quantität Hefe, welche bei der Brodbereitung verbraucht wird.

In der Bäckerei des Hrn. Thomson bei Glasgow braucht man, nach einer Mittheilung von dem Besitzer dieses grofsartigen Etablissements, 243 Pfund Malz in der Form von Hefe, um 80 Säcke (den Sack zu 280 Pfund) Mehl in Gährung zu bringen, vorausgesetzt, dafs das Mehl gut bindend und von guter Qualität ist.

Ein Sack gut bindenden Mehls braucht 3 Pf. 9½ Dr. Malz in der Form von Hefe, um genügend in Gährung versetzt zu werden.

Sollte das Mehl aus weifsem Weizen (white wheats) bereitet und von schwächer bindender Qualität seyn, so braucht es mehr Malz in Form von Hefe, etwa 3 Pf. 5 Unz. 5½ Dr. auf den Sack.

[illegible] Sack gut bindenden Mehls giebt 90 Laibe Brod, jedes zu 4 Pfund, [illegible] dazu 4½ Pf. roher Teig genommen werden. 280 Pf. Mehl (1 Sack) [illegible]eben also 360 Pf. ausgebackenes Brod.

Mehl, welches weniger gut bind[illegible] giebt auf den Sack 3 bis 4 Laibe Brod weniger.

Zusammensetzung der Hefe aus Hrn. Thomson's Bäckerei bei Glasgow;

von *R. D. Thomson.*

Unter dem Mikroscope betrachtet bestand diese Hefe aus Kügelchen, welche mit einigen wenigen Stärkmehlkörnchen gemengt waren. Die Zusammensetzung ergab sich :

	in 1 engl. Pfund = 5760 Grains :	in 1000 Theilen :
Wasser	5474 Grns.	950,348
Organische Substanz	262	45,486
Phosphorsaure Alkalien	8,30	1,440
Phosphorsaurer Kalk Phosphorsaure Magnesia Kohlensaurer Kalk	14,55	2,527
Kieselerdeartige Substanz	1,15	0,199
	5760,00	1000,000.

Ausgegeben den 23. Juni 1852.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

